

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

P 70

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



Corr. US 7,193,361 B2



(43) 国際公開日
2004 年 7 月 15 日 (15.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060027 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H05B 33/22, 33/14
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2002/013546
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 25 日 (25.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社 (FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎市 中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木下 正児 (KI-NOSHITA, Masaru) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎

市 中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP). 板井 雄一郎 (ITAI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎市 中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP). 山 昌哉 (NAKAYAMA, Masaya) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎市 中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP). 児玉 淳 (KODAMA, Jun) [JP/JP]; 〒211-8588 神奈川県 川崎市 中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内 Kanagawa (JP).

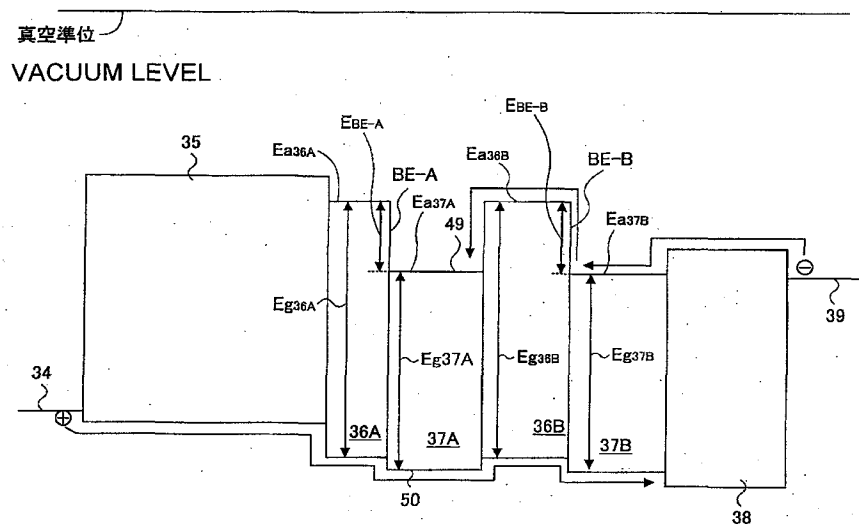
(74) 代理人: 伊東 忠彦 (ITO, Tadahiko); 〒150-6032 東京都 渋谷区 恵比寿 4 丁目 2 〇 番 3 号 恵比寿ガーデンプレイスタワー 3 2 階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENCE DISPLAY

(54) 発明の名称: 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ



(57) Abstract: An organic EL element includes an anode, a positive hole injection layer, a first carrier transportation layer, a first light emitting layer, a second carrier transportation layer, a second light emitting layer, an electron transportation layer, and a cathode successively formed on a glass substrate. The first and the second carrier transportation layers have smaller electronic affinity Ea and a greater energy gap Eg than the first and the second light emitting layers, thereby improving the light emitting efficiency of the first and the second light emitting layers.

(57) 要約: 本発明は、ガラス基板上に、陽極と、正孔注入層と、第1のキャリア輸送層と、第1の発光層と、第2のキャリア輸送層と、第2の発光層と、電子輸送層と、陰極とを順次形成した有機EL素子において、第1、第2のキャリア輸送層には、第1、第2の発光層よりもそれぞれ電子親和力Eaが小さ

[続葉有]

WO 2004/060027 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- 1 -

明細書

有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

5

技術分野

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに係り、特に陽極と陰極の間に複数の発光層やキャリア輸送層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

10

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機エレクトロルミネッセンス素子を「有機EL素子」と称する。）は、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、液晶素子と比較して印加電圧を大幅に低減できるためフラットディスプレイ等の各種表示装置での利用が注目されており、次世代の発光素子として研究開発が行われている。

15

図1は、従来の有機EL素子の断面図を示したものである。図1に示すように、従来の有機EL素子10は、透明なガラス基板11上に、透明なITO（Indium Tin Oxide）等からなる陽極12と、正孔輸送層13と、発光層14と、電子輸送層15と、陰極16が順次積層された構成となっている。正孔輸送層13は、発光層14に正孔を効率良く輸送し、正孔密度を増加させ、一方電子輸送層15は、発光層14に電子を効率良く輸送し、空間電子密度を増加させ、発光効率を高めている。また、発光層と発光層の間に電子をせき止めるための層を設けて、発光層での発光効率の向上を図る技術が提案されている。

20

25

図2は、図1に示す有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。有機EL素子10に電圧が印加されると、正孔22は陽極12から発光層へ向かって移動し、電子21は陰極16から発光層へ向かって移動する。電子21と正孔22が発光層14に到達すると、電子21と正孔22が再結合して放出された

- 2 -

エネルギーによって、発光層 1 4 に含まれる有機蛍光体が励起され発光する。

- ところで、図 2 に示すように、電子 2 1 及び正孔 2 2 の中には、発光層 1 4 で再結合することなく、陽極 1 2 へ運ばれる電子 2 1 や、陰極 1 6 に運ばれる正孔 2 2 が存在し、発光に寄与せずに消費されてしまうので、単位消費電流当たりの輝度、すなわち発光効率が低下してしまうという問題がある。

また、発光層で再結合しなかった電子や正孔が正孔輸送層 1 3 や電子輸送層 1 5 で再結合して、所望の色と異なる色を発光してしまうという問題がある。

発明の開示

- 10 そこで本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、発光に寄与しない電子及び正孔を低減し、発光層での電子と正孔の再結合を効率良く行い、発光効率に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括的課題とする。

- 15 本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の電子親和力 $E a_{EML}$ と前記キャリア輸送層の電子親和力 $E a_{OL1}$ との関係が、 $E a_{EML} > E a_{OL1}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

- 20 ここで、電子親和力は、発光層やキャリア輸送層の伝導レベル（伝導帯の下端のエネルギー）と真空準位のエネルギー差であり、正の値で示される。

- 25 本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E a_{EML}$ より大きな電子親和力 $E a_{OL1}$ を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加する。その結果、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることができる。

本発明の他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層のイオン化ポテンシャル $I p_{EML}$ と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I p_{OL2}$ との関係が、

$I_{p_EML} < I_{p_OL2}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

ここで、イオン化ポテンシャルは、発光層やキャリア輸送層の価電子レベルと真空準位のエネルギーの差であり、正の値で示される。

- 5 本発明によれば、発光層の陰極側に、発光層のイオン化ポテンシャル I_{p_EML} より大きなイオン化ポテンシャル I_{p_OL2} を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、正孔が発光層から陰極側のキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に正孔が蓄積されて正孔密度が増加する。その結果、電子と再結合する正孔が増加し、発光層での発光効率を向上させることができる。
- 10 できる。

本発明のその他の課題は、前記発光層のエネルギーギャップ E_{g_EML} と前記キャリア輸送層 E_{g_OL2} との関係が、 $E_{g_EML} < E_{g_OL2}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

- 15 発光層の陰極側に、発光層のエネルギーギャップ E_{g_EML} より大きなエネルギーギャップ E_{g_OL2} を有するキャリア輸送層が形成されているので、発光層との界面付近のキャリア輸送層での正孔と電子の再結合が抑制され、発光層の発光効率を向上させることができる。

- 20 本発明のその他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、前記発光層の電子親和力 E_{a_EML} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{a_OL1} との関係が、 $E_{a_EML} > E_{a_OL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することにある。

- 25 本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 E_{a_EML} より大きな電子親和力 E_{a_OL1} を有するキャリア輸送層が形成されているため、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積されて、空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができ、上記有機エレクトロルミネッセンス素子を有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに形

成することで、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの視認性の向上及び低消費電力化が可能である。

図面の簡単な説明

- 5 図1は、従来の有機EL素子の断面図を示した図である。
図2は、従来の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。
図3は、本発明の第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。
図4は、第1の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。
- 10 図5は、光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。
図6は、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。
図7は、第1実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。
- 15 図8は、第2及び第3実施例の有機EL素子の膜構成を示した図である。
図9は、電流密度が 50 mA/cm^2 における有機EL素子の発光輝度を示した図である。
図10は、本発明の第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。
図11は、第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。
- 20 図12は、第4実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の関係を示した図である。
図13は、本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの概要構成を示した斜視図である。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

(第1の実施の形態)

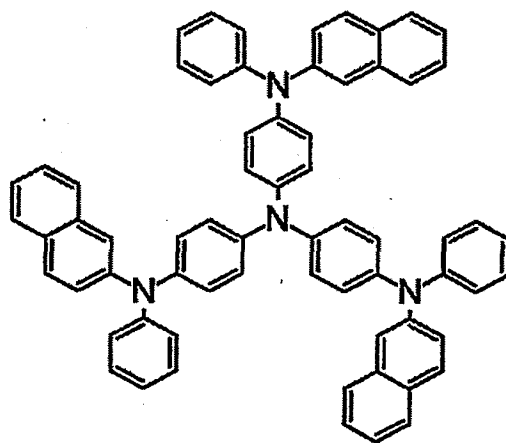
図3は、第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図3に示すように、

有機EL素子30は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、第1のキャリア輸送層36Aと、第1の発光層37Aと、第2のキャリア輸送層36Bと、第2の発光層37Bと、電子輸送層38と、陰極39とが順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層36A、36Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもそれぞれ電子親和力 E_a が小さく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

有機EL素子30は、10nm～1000nm程度の膜厚を有している。1000nmよりも厚いと、発光層37A、37Bで発せられた光が遮蔽されてしまい10nmより薄いと発光層37A、37B自体の厚さが過度に薄くなり、発光輝度が不足してしまう。

陽極34と陰極39は、有機EL素子30の所望の位置に電圧を印加するための電極であり、陽極34は、例えば、ITOやIZO(Indium Zinc Oxide)などを用いることができ、陰極39は、例えば、Al/LiF電極やAg/Mg電極などを用いることができる。

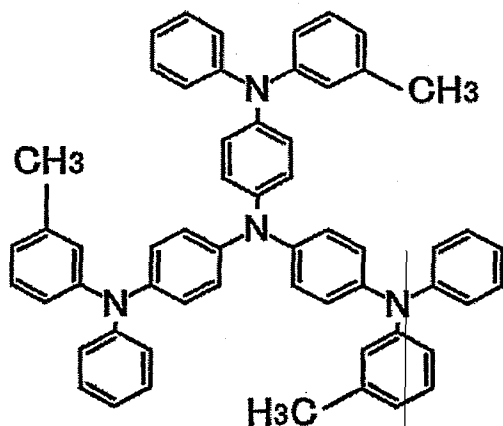
正孔注入層35には、例えば、下記式(1)に示した2-TNATA(バンドー化学社製)や下記式(2)に示したm-MTDATA(バンドー化学社製)などを用いることができる。



(1)

- 6 -

5

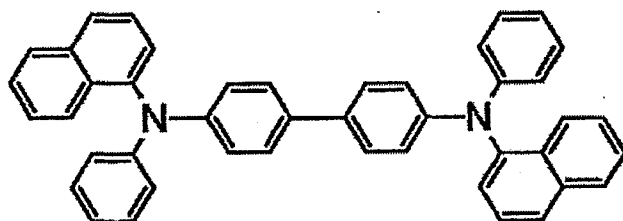


(2)

10

第1, 第2のキャリア輸送層36A, 36Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、下記式(3)に示される α -NPD(東洋インキ社製)やEL-022(保土谷化学工業社製)などを用いることができる。第1, 第2のキャリア輸送層36A, 36Bの膜厚は、1nm~100nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。

20



(3)

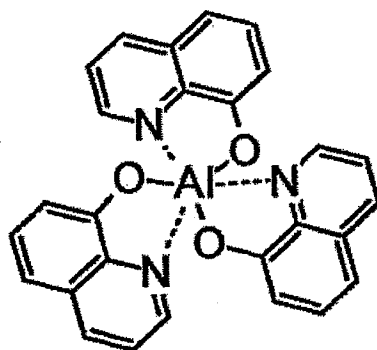
25

第1, 第2の発光層37A, 37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201(東洋インキ社製)や下記式(4)に示した Alq_3 (tris(8-hydroxyquinolinio)aluminium)(東洋インキ社製)などを用いることができる。第1,

- 7 -

第2の発光層37A、37Bの膜厚は、1nm～100nmの範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

5



(4)

10

電子輸送層38は、電子の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、TYE-704（東洋インキ社製）や上記式（4）に示した Alq_3 （東洋インキ社製）などを用いることができる。

15 上記有機EL素子30の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板33の温度を室温にして形成される。

図4は、第1の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図4中の E_a 、 E_g 、 I_p は、それぞれ有機EL素子の各層の電子親和力 E_a 、エネルギーギャップ E_g 、イオン化ポテンシャル I_p を示しており、
20 電子親和力 E_a は伝導レベル49（伝導帯の下端のエネルギー）と真空準位のエネルギーとの差であり、エネルギーギャップ E_g は伝導レベル49と価電子レベル50（価電子帯の上端のエネルギー）のエネルギーとの差であり、イオン化ポテンシャル I_p は価電子レベル50と真空準位とのエネルギーの差である。

図4に示すように、第1の発光層37Aの陽極34側に第1のキャリア輸送層
25 36Aが形成され、第2の発光層37Bの陽極34側に第2のキャリア輸送層36Bを形成されており、第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層36A、第2のキャリア輸送層36Bの電子親和力をそれぞれ、 E_{a37A} 、 E_{a37B} 、 E_{a36A} 、 E_{a36B} とし、第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層36A、第2のキャリア輸送層36Bのエネルギー

ギャップをそれぞれ、 E_{g37A} 、 E_{g37B} 、 E_{g36A} 、 E_{g36B} とすると、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aとの関係は、 $E_{a37A} > E_{a36A}$ 、 $E_{g37A} < E_{g36A}$ 、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層36Bとの関係は、 $E_{a37B} > E_{a36B}$ 、 $E_{g37B} < E_{g36B}$ に設定されている。したがって、図4に示した有機EL素子は、第1のキャリア輸送層36A／第1の発光層37Aと、第2のキャリア輸送層36B／第2の発光層37Bとを有しており、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造が2層形成されている。

電子の流れについて説明する。電子は、陰極39から陽極34に向かって電子輸送層38を通り第2の発光層37Bに達する。ここで、電子は正孔と再結合するが、再結合しなかった電子は、第2の発光層37Bから陽極34側の第2のキャリア輸送層36Bに流れようとする。しかし、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層36Bとの界面には、エネルギー障壁 $BE-B$ が形成されている。エネルギー障壁 $BE-B$ の高さ E_{BE-B} は、第2のキャリア輸送層36Bの電子親和力 E_{a36B} と第2の発光層37Bの電子親和力 E_{a37B} との差、すなわち $E_{BE-B} = E_{a37B} - E_{a36B}$ である。 $E_{a37B} > E_{a36B}$ に設定されているので $E_{BE-B} > 0$ である。したがって、電子は第2の発光層37Bに蓄積され、空間電子密度が増加するため第2の発光層37Bでの発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁 $BE-B$ は、0.1 eVより大きい方が好ましい。

また、第2の発光層37Bの空間電子密度が増加すると、第2のキャリア輸送層36Bの第2の発光層37Bとの界面においても、空間電子密度の増加により電子と正孔が再結合する確率が高まる。しかし、第2のキャリア輸送層36Bのエネルギーギャップ E_{g36B} は、第2の発光層37Bのエネルギーギャップ E_{g37B} よりも大きいので、第2のキャリア輸送層36Bでの再結合が抑制される。

次に、第2の発光層37Bで再結合せずに、陽極34側に流れる電子は上述した第2の発光層37Bでの電子の蓄積と同様に、第1の発光層においても蓄積される。すなわち、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aとの界面にはエネルギー障壁 $BE-A$ が形成されている。エネルギー障壁 $BE-A$ の高さ E_{BE-A} は、第1のキャリア輸送層36Aの電子親和力 E_{a36A} と第1の発光層37Aの電子親和力 E_{a37A} との差、すなわち $E_{BE-A} = E_{a37A} - E_{a36A}$ である。 E

$a_{37A} > E_{a_{36A}}$ に設定されているので $E_{BE-A} > 0$ である。したがって、電子は第1の発光層37Aに蓄積され、空間電子密度が増加するため第1の発光層37Aでの発光効率を向上することができる。なお、エネルギー障壁 $BE-A$ は、 0.1 eV より大きい方が好ましい。

5. また、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aのエネルギーギャップ $E_{g_{37A}}$ 、 $E_{g_{36A}}$ も同様の関係を有するので、第1のキャリア輸送層36Aでの再結合が抑制される。

- 本実施の形態によれば、上述した有機EL素子は、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造を2層形成しているため、キャリア輸送層と発光層の界面に2つのエネルギー障壁 $BE-B$ 、 $BE-A$ が形成され、エネルギー障壁 $BE-B$ により電子は第2の発光層37Bに蓄積され、正孔と再結合して第2の発光層37Bでの発光効率が向上すると共に、第2の発光層37Bで正孔と再結合せずに陽極34側に流れた電子は、エネルギー障壁 $BE-A$ により第1の発光層37Aに蓄積され、正孔と再結合するので第1の発光層37Aの発光効率も向上し、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させることにより、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。
- 10
- 15

[第1実施例]

- 第1実施例の有機EL素子30を以下のように形成した。ガラス基板33上に、真空蒸着法により、陽極34にITO電極と、正孔注入層35に2-TNATA層を膜厚50nmと、第1のキャリア輸送層36Aに α -NPD層を膜厚10nmと、第1の発光層37Aにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、第2のキャリア輸送層36Bに α -NPD層を膜厚20nmと、第2の発光層37Bにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、電子輸送層38にTYE-704層を膜厚30nmと、陰極39にフッ化リチウム膜が膜厚0.5nmとAl膜が膜厚100nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。
- 20
- 25

ここで、本発明を実施する上で重要なエネルギーギャップ E_g とイオン化ポテンシャル I_p の測定方法について説明する。

エネルギーギャップ E_g は、上記有機 EL 素子 30 の形成方法と同様な方法を用いて有機 EL 素子 30 の各層を単独に形成した薄膜を、光吸収スペクトルが測定できる分光光度計装置、例えば、日立社製スペクトロフォトメーター U-4100 を用いて大気中で紫外からの可視領域の光を薄膜に対して照射して測定した。

- 5 図 5 は、光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。図 5 中の曲線 J は、測定結果である光吸収スペクトルを示している。なお、範囲 T は、光吸収スペクトルの強度が立ち上がり部のうち、曲線 J が直線になっている部分を示している。範囲 U は、光吸収スペクトルの未吸収波長領域において、曲線 J が直線になっている部分を示している。直線 K は、範囲 T に示した曲線 J と重なるように引いた直線である。直線 L は、範囲 U に示した曲線 J と重なるように引いた直線である。エネルギーギャップ E_g は、直線 K と直線 L との交点 M から求められる。
- 10

- イオン化ポテンシャル I_p は、エネルギーギャップ E_g の測定に用いた薄膜と同様に形成された薄膜を用いて、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置、例えば、理研計器製 AC-1 を用いて大気中で紫外線を薄膜に対して照射して、放出される光電子の数を測定して、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係から求められる。理研計器製 AC-1 の測定条件は、紫外線のエネルギー範囲が 3.8 ~ 6.2 eV、紫外線の強度が 20 nW である。薄膜の膜厚は、50 nm を用いた。
- 15

- 図 6 は、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。放出される光電子の数は紫外線のエネルギーの大きさに依存し、図 6 中に示した範囲 N においては、紫外線のエネルギーが小さいため光電子は放出されないが、範囲 O においては、紫外線のエネルギーが十分に大きいため、光電子は真空準位よりも高いエネルギーの準位へ励起され、光電子が放出される。図 6 中に示した直線 P は、紫外線のエネルギーが 4.2 eV ~ 5.3 eV の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。直線 Q は、紫外線のエネルギーが 5.6 eV ~ 5.9 eV の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。
- 20
- 25

直線 P と直線 Q の交点 R は、光電子放出のしきい値エネルギーを示しており、この光電子放出のしきい値エネルギーがイオン化ポテンシャル I_p である。電子

親和力 E_a は、イオン化ポテンシャル I_p とエネルギーギャップ E_g との差($E_a = I_p - E_g$)により求められる。

図7は、第1実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。図7に示すように、第1及び第2のキャリア輸送層36A、36Bに用いた α -NPD層の電子親和力 E_a は2.42 eVであり、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層の電子親和力 E_a は3.20 eVである。 α -NPD層とTYG-201層の電子親和力 E_a の差により、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aの界面と、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層36Bの界面に、それぞれ0.78 eVの大きさのエネルギー障壁が形成された。

エネルギー障壁により第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層に電子が蓄積されて空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、第1及び第2の発光層37A、37Bの発光効率を向上させることができる。また、第1及び第2のキャリア輸送層36A、36Bに用いた α -NPD層のエネルギーギャップ E_g 3.04 eVは、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層のエネルギーギャップ E_g 2.40 eVよりも大きいいため、第1及び第2の発光層37A、37Bでの電子と正孔の再結合する確率が増加し、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層の発光効率を向上させることができる。

さらに、第1のキャリア輸送層36Aが形成されていない場合でも、正孔注入層35に用いた2-TNATA層の電子親和力 E_a 2.19 eVは、第1の発光層37Aに用いたTYG-201層の電子親和力 E_a 3.20 eVよりも大きいいため、2-TNATA層とTYG-201層の間にエネルギー障壁が形成されるので、発光効率を向上させることができる。

25 [第2及び第3実施例]

図8は、第2及び第3実施例の有機EL素子の層構成を示した図である。

第2及び第3の実施例は、第1実施例において、第2の発光層37Bと陰極39との間に、さらにキャリア輸送層と発光層を積層したものである。第2実施例では第1実施例よりもさらに1組のキャリア輸送層と発光層を形成し、第3実施

例では第2実施例よりもさらに2組のキャリア輸送層と発光層を形成した。なお、有機EL素子の全体の厚さにより各層の膜厚が決定されている。

第2及び第3実施例によれば、キャリア輸送層と発光層がさらに積層されているので、より多くの電子が正孔との再結合に寄与し、有機EL素子全体の発光効率を高めることができる。

[発光輝度の評価]

次に、第1、第2及び第3の実施例の有機EL素子の発光輝度の評価を行なった。本発明によらない比較例として、発光層が1層のみの有機EL素子の評価した。比較例の有機EL素子は、ガラス基板上に、真空蒸着法を用いて、陽極にITO電極と、正孔注入層に2-TNATA層を膜厚50nmと、正孔輸送層に α -NPD層を膜厚50nmと、発光層にノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、電子輸送層にTYE-704層を膜厚30nmと、Al/LiF電極とが順次形成された構成とした。真空蒸着装置内の圧力とガラス基板33の温度は、圧力が 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板の温度は室温とした。

次に、第1～第3実施例及び比較例の有機EL素子について、電流密度が50mA/cm²における発光効率を調べた。

図9は、電流密度が50mA/cm²における有機EL素子の発光輝度を示した図である。図9に示すように、第1実施例の有機EL素子が3800cd/m²、第2実施例の有機EL素子が3900cd/m²、第3実施例の有機EL素子が4010cd/m²であり、比較例の有機EL素子の発光輝度が3100cd/m²と比較して高い結果となった。

第1～第3実施例によれば、発光層とその陽極側に形成されたキャリア輸送層との積層の組が多いほど発光輝度が高く、すなわち発光効率が高いことが分かった。

(第2の実施の形態)

図10は、第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図10に示すように、有機EL素子40は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、正孔輸送層41と、第1の発光層37Aと、第1のキャリア輸送層42Aと、

第2の発光層37Bと、第2のキャリア輸送層42Bと、フッ化リチウム膜が膜厚0.5nm及びAl膜が膜厚100nmからなる陰極39とを順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもイオン化ポテンシャル I_p が大きく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、TYE-704（東洋インキ社製）や Alq_3 （東洋インキ社製）などを用いることができる。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bの膜厚は、1nm～100nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。

第1、第2の発光層37A、37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201（東洋インキ社製）を用いることができる。第1、第2の発光層37A、37Bの膜厚は、1nm～100nmの範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

上記有機EL素子40の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を $1.33 \times 10^{-4} Pa$ 、ガラス基板33温度を室温にして形成される。

図11は、第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図11に示すように、第1発光層37Aの陰極39側に、第1のキャリア輸送層42Aが形成され、第2発光層37Bの陰極39側に、第2のキャリア輸送層42Bが形成されている。第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 I_{p37A} 、 I_{p37B} 、 I_{p42A} 、 I_{p42B} とし、第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのエネルギーギャップをそれぞれ、 E_{g37A} 、 E_{g37B} 、 E_{g42A} 、 E_{g42B} とすると、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aとの関係は、 $I_{p37A} < I_{p42A}$ 、 $E_{g37A} < E_{g42A}$ 、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bとの関係は、 $I_{p37B} < I_{p42B}$ 、 $E_{g37B} < E_{g42B}$ に設定されている。したがって、図11に示した有機EL素子は、第1の発光層37A/第1

のキャリア輸送層 4 2 A と、第 2 の発光層 3 7 B / 第 2 のキャリア輸送層 4 2 B とを有しており、発光層 / キャリア輸送層からなる積層構造が 2 層形成されている。

正孔の流れについて説明する。正孔は、陽極 3 4 から陰極 3 9 に向かって正孔
 5 注入層 3 5 と正孔輸送層 4 1 を通り第 1 の発光層 3 7 A に達する。ここで、正孔は電子と再結合するが、再結合しなかった正孔は、第 1 の発光層 3 7 A から陰極 3 9 側の第 1 のキャリア輸送層 4 2 A に流れようとする。しかし、第 1 の発光層 3 7 A と第 1 のキャリア輸送層 4 2 A との界面には、エネルギー障壁 $BH-A$ が形成されている。エネルギー障壁 $BH-A$ の高さ E_{BH-A} は、第 1 のキャリア輸送層 4 2 A のイオン化ポテンシャル I_{p42A} と第 1 の発光層 3 7 A のイオン化ポ
 10 テンシャル I_{p37A} との差、すなわち $E_{BH-A} = I_{p42A} - I_{p37A}$ である。 $I_{p42A} > I_{p37A}$ に設定されているので $E_{BH-A} > 0$ である。したがって、正孔は第 1 の発光層 3 7 A に蓄積され、正孔密度が増加するため第 1 の発光層 3 7 A での発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁 $BH-A$ は、0.1 eV
 15 より大きい方が好ましい。

また、第 1 の発光層 3 7 A の正孔密度が増加すると、第 1 のキャリア輸送層 4 2 A の第 1 の発光層 3 7 A との界面においても、空間正孔密度の増加により正孔と電子が再結合する確率が高まる。しかし、第 1 のキャリア輸送層 4 2 A のエネルギーギャップ E_{g42A} は、第 1 の発光層 3 7 A のエネルギーギャップ E_{g37A}
 20 よりも大きいので、第 1 のキャリア輸送層 4 2 A での再結合が抑制される。

次に、第 1 の発光層 3 7 A で再結合せずに、陰極 3 9 側に流れる正孔は上述した第 1 の発光層 3 7 A での正孔の蓄積と同様に、第 2 の発光層 3 7 B においても蓄積される。すなわち、第 2 の発光層 3 7 B と第 1 のキャリア輸送層 4 2 B との界面にはエネルギー障壁 $BH-B$ が形成されている。エネルギー障壁 $BH-B$ の
 25 高さ E_{BH-B} は、第 2 のキャリア輸送層 4 2 B のイオン化ポテンシャル I_{p42B} と第 2 の発光層 3 7 B のイオン化ポテンシャル I_{p37B} との差、すなわち $E_{BH-B} = I_{p42B} - I_{p37B}$ である。 $I_{p42B} > I_{p37B}$ に設定されているので $E_{BH-B} > 0$ である。したがって、正孔は第 2 の発光層 3 7 B に蓄積され、正孔密度が増加するため第 2 の発光層 3 7 B での発光効率を向上することができる。さらに、エネ

ルギー障壁BH-Bは、0.1 eVより大きい方が好ましい。

また、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bのエネルギーギャップ E_{g37B} 、 E_{g42B} も同様の関係を有するので、第2のキャリア輸送層42Bでの再結合が抑制される。

- 5 本実施の形態によれば、上述した有機EL素子は、キャリア輸送層発光層からなる積層構造を2層形成しているため、キャリア輸送層／発光層の界面に2つのエネルギー障壁BH-B、BH-Aが形成され、エネルギー障壁BH-Aにより正孔は第1の発光層37Aに蓄積され、電子と再結合して第1の発光層42Aでの発光効率が向上すると共に、第1の発光層37Aで正孔と再結合せずに陰極39側に流れた正孔は、エネルギー障壁BH-Bにより第2の発光層37Bに蓄積され、電子と再結合するので第2の発光層37Bの発光効率も向上し、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させることにより、さらに有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。

15 [第4実施例]

- 第4実施例の有機EL素子を以下のようにして作成した。ガラス基板33上に、真空蒸着法を用いて陽極34にITO電極と、正孔注入層35に2-TNATA層を膜厚50 nmと、正孔輸送層41に α -NPD層を膜厚10 nmと、第1の発光層37Aに第1のノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、第1のキャリア輸送層42AにTYE-704層を膜厚30 nmと、第2の発光層37Bに第2のノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、第2のキャリア輸送層42BにTYE-704層を膜厚30 nmと、陰極39にフッ化リチウム膜が膜厚0.5 nmとAl膜が膜厚100 nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。

- 25 図12は、第4実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の関係を示した図である。なお、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の測定は実施例1に示した方法を用いて求めた。また、 α -NPDは図7に示した E_a 、 E_g 、 I_p を有する。

図12に示すように、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-

201層のイオン化ポテンシャル I_p は5.60 eVであり、第1及び第2のキャリア輸送層に用いたTYE-704層のイオン化ポテンシャル I_p は5.73 eVである。TYE-704層とTYG-201層のイオン化ポテンシャル I_p の差により、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aの界面と、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bの界面に、それぞれ0.13 eVの大きさのエネルギー障壁が形成された。

エネルギー障壁により第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層に正孔が蓄積されて正孔密度が増加し、電子と再結合する正孔が増加して、第1及び第2の発光層37A、37Bの発光効率を向上させることができる。

さらに、第1及び第2のキャリア輸送層42A、42Bに用いたTYE-704層のエネルギーギャップ E_g 2.76 eVは、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層のエネルギーギャップ E_g 2.40 eVよりも大きいいため、第1及び第2の発光層37A、37Bでの正孔と電子の再結合する確率が増加し、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層の発光効率を向上させることができる。

(第3の実施の形態)

図13は、本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（有機ELディスプレイ）の概要構成を示した斜視図である。

図13に示すように、有機ELディスプレイ60は、ガラス基板33上に陰極39であるAl/LiF電極と、陽極34であるITO電極とが直交するように形成され、その間に第1又は第2の実施の形態の有機EL素子を構成する積層体51が形成された構成となっている。有機ELディスプレイ60の発光は、発光させたい発光層の領域のITO電極とAl/LiF電極をそれぞれ指定して電圧を印加して行なう。有機ELディスプレイ60を上記構成としたことで、発光効率を向上させることができる。

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の記載範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

例えば、第1の実施の形態と第2の実施の形態を組み合わせることもできる。

産業上利用可能性

- 本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ より大きな電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ を有するキャリア輸送層を形成することにより、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加するので、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることが可能となった。
- 5

請求の範囲

1. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、
前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機
5 エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記発光層の電子親和力 E_{a_EML} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{a_OL1}
との関係が、 $E_{a_EML} > E_{a_OL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッ
センス素子。
- 10 2. 前記発光層と、
前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成さ
れていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
3. 前記キャリア輸送層の材料には、 α NPDを用いることを特徴とする請
15 求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
4. 前記発光層のエネルギーギャップ E_{g_EML} と前記キャリア輸送層のエネ
ルギーギャップ E_{g_OL1} との関係が、 $E_{g_EML} < E_{g_OL1}$ であることを特徴とする
請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。
- 20 5. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、
前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機
エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{p_EML} と前記キャリア輸送層のイオン化
25 ポテンシャル I_{p_OL2} との関係が、 $I_{p_EML} < I_{p_OL2}$ であることを特徴とする有
機エレクトロルミネッセンス素子。
6. 前記発光層と、
前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成さ

れていることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記キャリア輸送層の材料は、 Alq_3 を用いることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

5

8. 前記発光層のエネルギーギャップ E_{g_EML} と前記キャリア輸送層 E_{g_OL2} との関係が、 $E_{g_EML} < E_{g_OL2}$ であることを特徴とする請求項5に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

9. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成された第1のキャリア輸送層と、前記発光層の陰極側に接するように形成された第2のキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

15

前記発光層の電子親和力 E_{a_EML} と前記第1のキャリア輸送層の電子親和力 E_{a_OL1} との関係が、 $E_{a_EML} > E_{a_OL1}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{p_EML} と前記第2のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{p_OL2} との関係が、 $I_{p_EML} < I_{p_OL2}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

10. 前記発光層と、前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

25

11. 前記発光層のエネルギーギャップ E_{g_EML} と、前記第1のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{g_OL1} と、前記第2のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{g_OL2} との関係が、 $E_{g_EML} < E_{g_OL1}$ 、 $E_{g_EML} < E_{g_OL2}$ であることを特徴とする請求項9に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

12. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

- 20 -

前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、

- 5 前記発光層の電子親和力 E_{a_EML} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{a_OL1} との関係が、 $E_{a_EML} > E_{a_OL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

- 1 3. 互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、
前記発光層の陽極側に接するように形成された第1のキャリア輸送層と、
10 前記発光層の陰極側に接するように形成された第2のキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、

- 前記発光層の電子親和力 E_{a_EML} と前記第1のキャリア輸送層の電子親和力 E_{a_OL1} との関係が、 $E_{a_EML} > E_{a_OL1}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{p_EML} と前記第2のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{p_OL2}
15 との関係が、 $I_{p_EML} < I_{p_OL2}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

1/11

FIG.1

10 有機EL素子

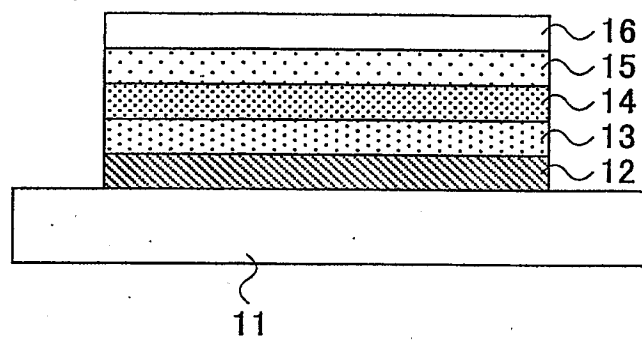


FIG.2

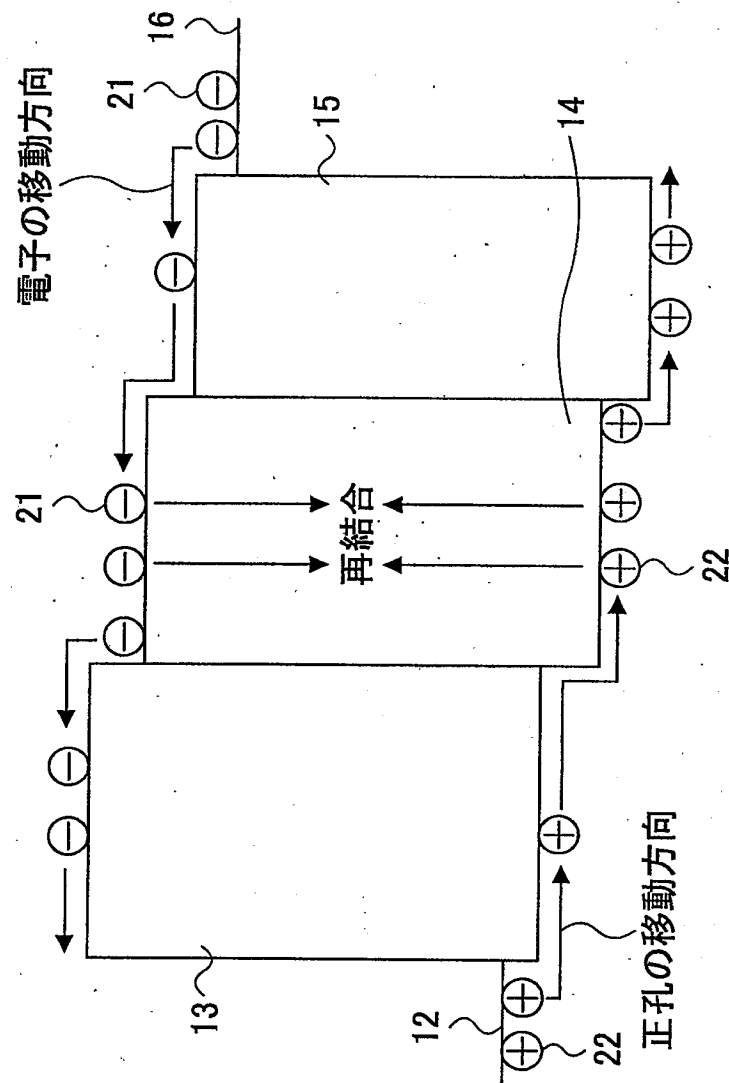


FIG.3

30 有機EL素子

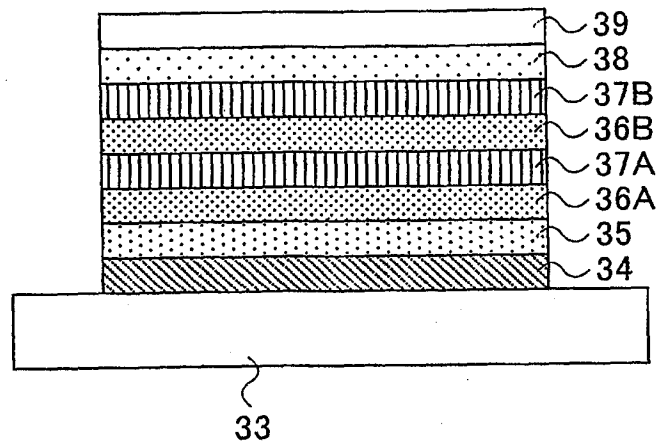
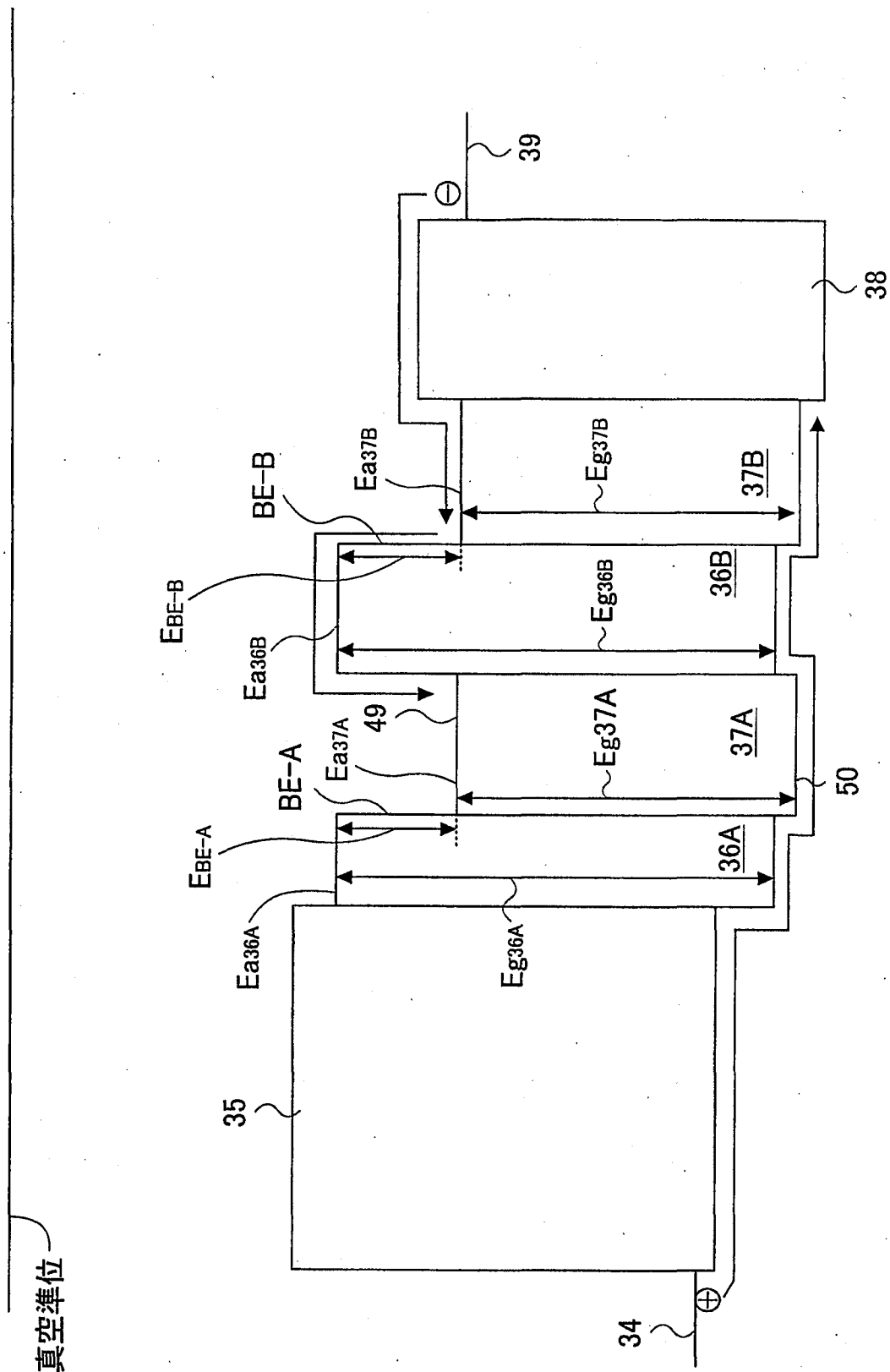
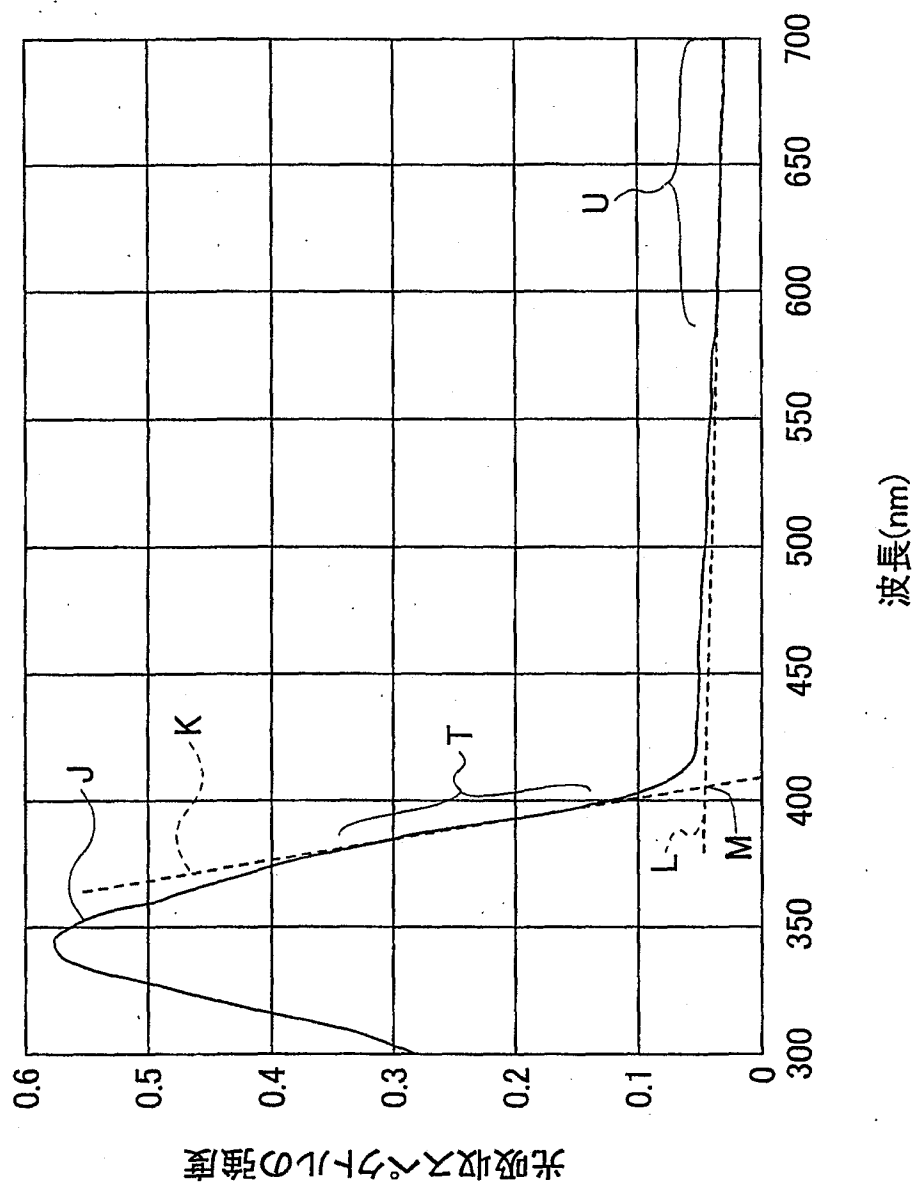


FIG.4



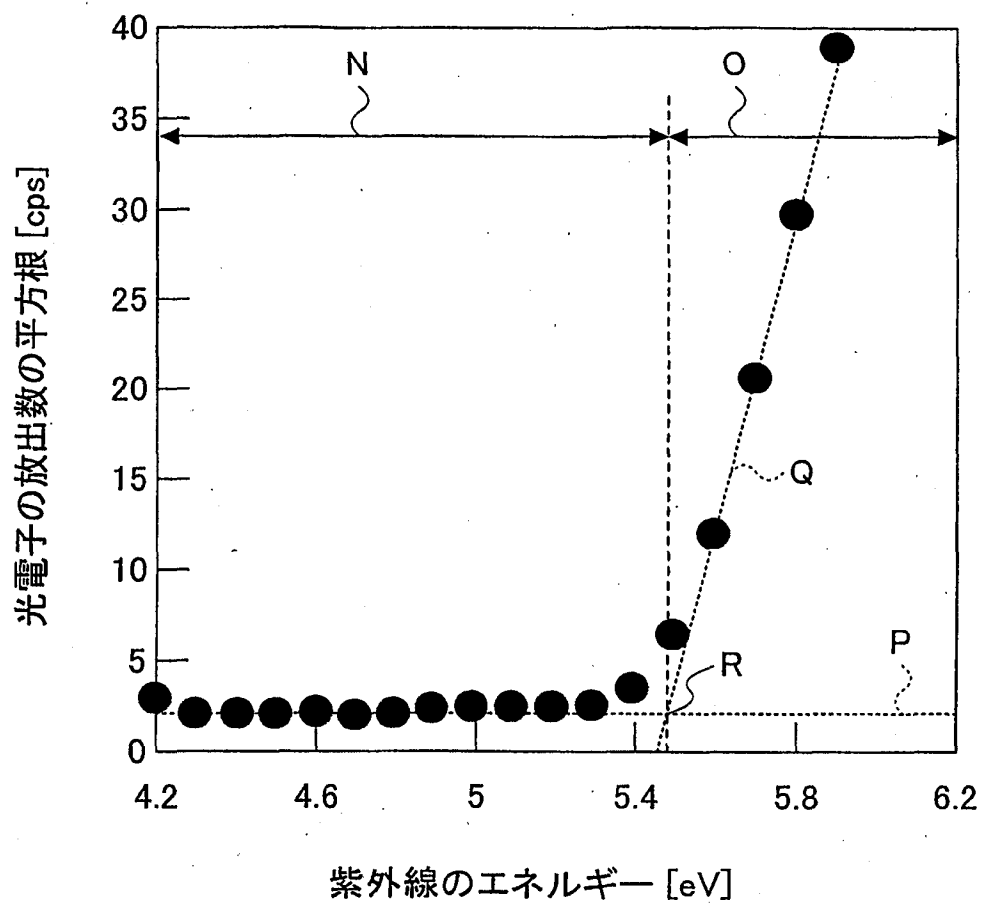
5/11

FIG.5



6/11

FIG.6



7/11

FIG.7

層の材料	電子親和力 Ea(eV)	エネルギーギャップ Eg(eV)	イオン化ポテンシャル Ip(eV)
2-TNATA層	2.19	3.00	5.19
α -NPD層	2.42	3.04	5.46
TYG-201層	3.20	2.40	5.60

FIG.8

	材料	膜厚	
		第2実施例	第3実施例
陽極	ITO	150nm	150nm
正孔注入層	2-TNATA	50nm	50nm
第1のキャリア輸送層	α -NPD	10nm	10nm
第1の発光層	TYG-201	10nm	5nm
第2のキャリア輸送層	α -NPD	10nm	5nm
第2の発光層	TYG-201	10nm	5nm
第3のキャリア輸送層	α -NPD	10nm	5nm
第3の発光層	TYG-201	20nm	5nm
第4のキャリア輸送層	α -NPD		5nm
第4の発光層	TYG-201		5nm
第5のキャリア輸送層	α -NPD		5nm
第5の発光層	TYG-201		20nm
電子輸送層	TYE-704	30nm	30nm
陰極	フッ化リチウム	0.5nm	0.5nm
	Al	100nm	100nm

9/11

FIG.9

	緑色発光層の層数	発光輝度(cd/m ²)
第1実施例	2	3800
第2実施例	3	3900
第3実施例	5	4010
比較例	1	3100

FIG.10

40 有機EL素子

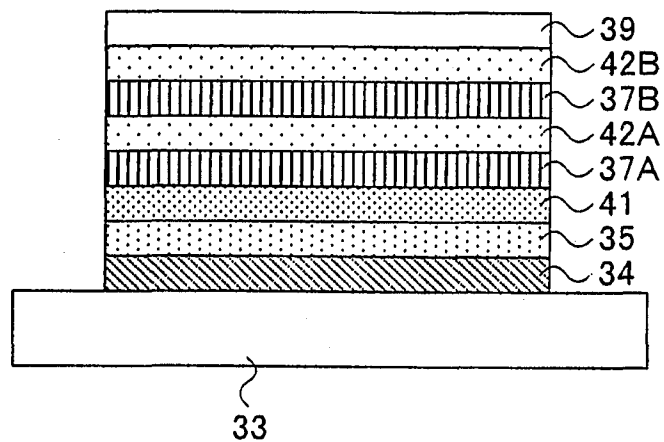
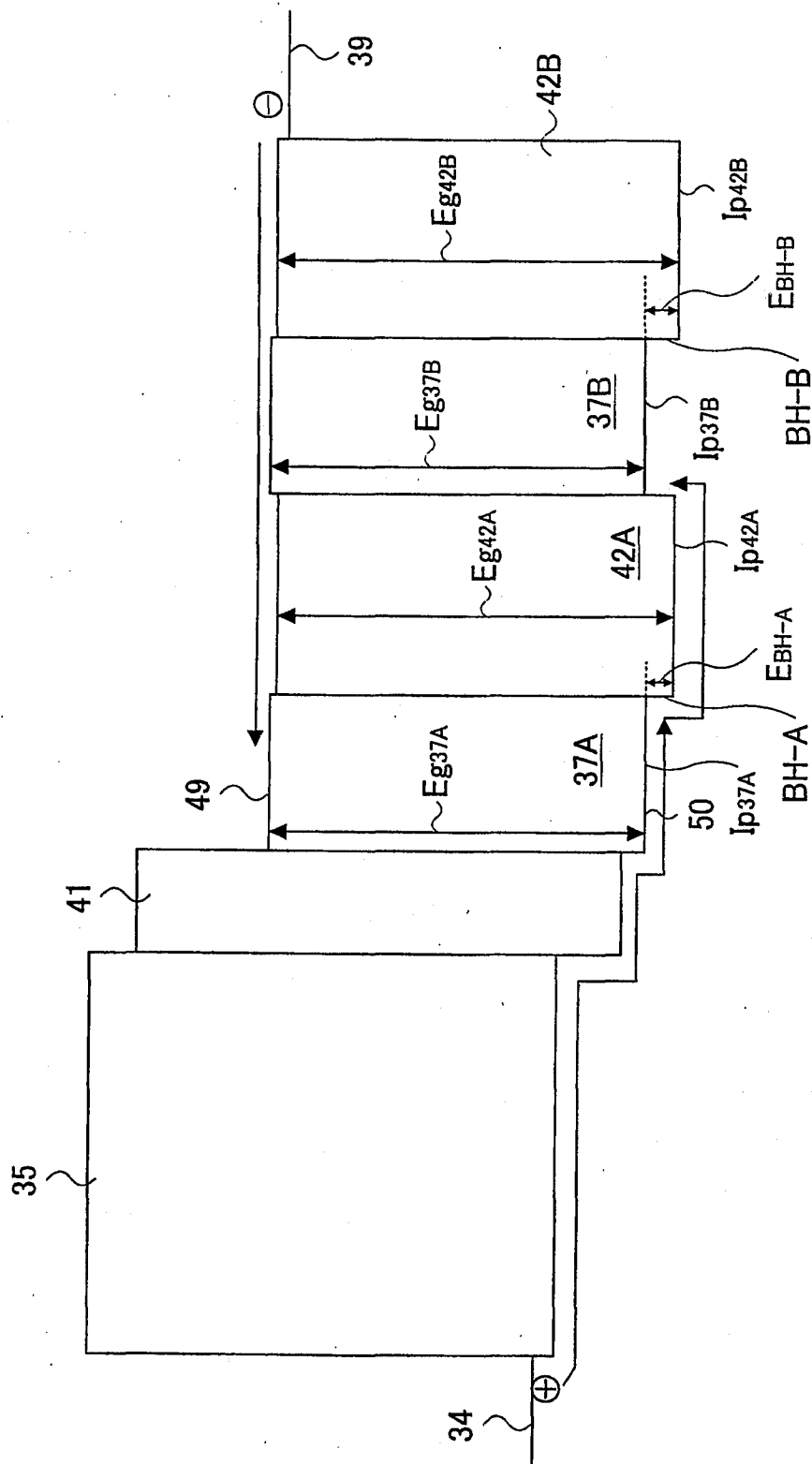


FIG.11

真空準位



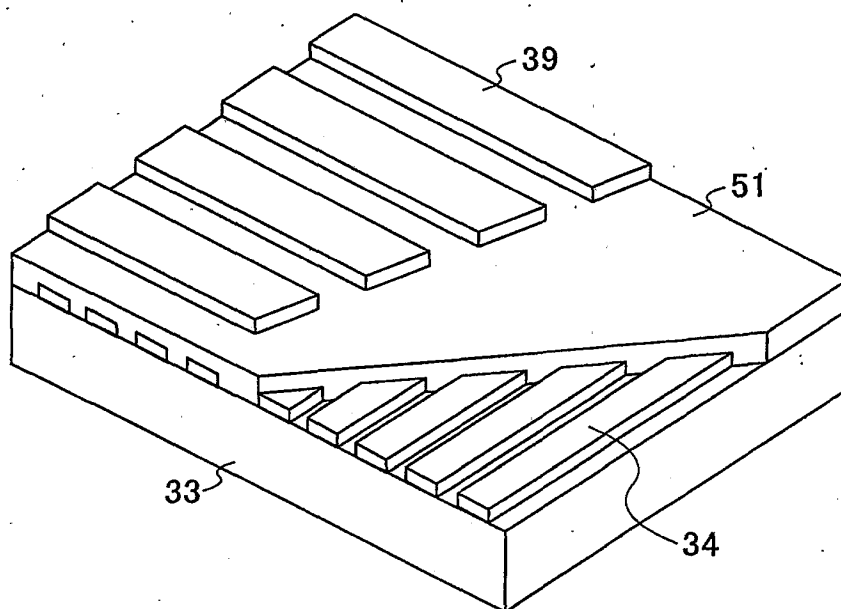
11/11

FIG.12

層の材料	電子親和力 Ea(eV)	エネルギーギャップ Eg(eV)	イオン化ポテンシャル Ip(eV)
TYG-201層	3.20	2.40	5.60
TYE-704層	2.97	2.76	5.73

FIG.13

60 有機ELディスプレイ



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-36877 A (Toshiba Corp.), 10 February, 1994 (10.02.94), Page 4, column 5, line 41 to column 6, line 39; page 6, column 10, line 14 to page 7, column 11, line 12; Figs. 7, 8, 12, 13 & JP 5-326146 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13
Y	JP 5-326146 A (Toshiba Corp.), 10 December, 1993 (10.12.93), Claim 5; page 10, column 18, line 27 to page 13, column 23, line 12; page 26, column 50, line 49 to page 28, column 54, line 14; Figs. 30 to 32 & JP 6-36877 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2003 (04.02.03)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-30868 A (Sharp Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H05B 33/22、H05B 33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int: Cl⁷ H05B 33/00-33/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-36877 A (株式会社東芝) 1994.02.10, 第4頁5欄41行-第4頁6欄39行, 第6頁10欄14行-第7頁11欄12行, 第7, 8図, 第12, 13図 & JP 5-326146 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

04.02.03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今関 雅子



3X

9529

電話番号 03-3581-1101 内線 3371

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-326146 A (株式会社東芝) 1993. 12. 10, 請求項5, 第10頁18欄27行-第13頁23欄12行, 第26頁50欄49行-第28頁54欄14行, 第30図-第32図 & JP 6-36877 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13
Y	JP 2000-30868 A (シャープ株式会社) 2000. 01. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

Corr. To WO 2004/060027 A1

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02004/060027

発行日 平成18年5月11日(2006.5.11)

(43) 国際公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H05B 33/12 (2006.01)	H05B 33/12	3K007
H01L 51/50 (2006.01)	H05B 33/14	A
	H05B 33/22	B
	H05B 33/22	D

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)

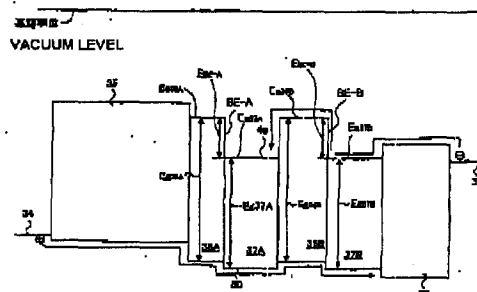
出願番号	特願2004-562852 (P2004-562852)	(71) 出願人	000005201
(21) 国際出願番号	PCT/JP2002/013546		富士写真フイルム株式会社
(22) 国際出願日	平成14年12月25日(2002.12.25)		神奈川県南足柄市中沼2 1 〇番地
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), JP, KR, US	(74) 代理人	100079049
			弁理士 中島 淳
		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和祥
		(74) 代理人	100085279
			弁理士 西元 朋一
		(74) 代理人	100099025
			弁理士 橋田 浩志
		(72) 発明者	木下 正晃
			神奈川県川崎市中原区上小田中4 丁目1 番1 号 富士通株式会社内

最終頁に続く

(54) [発明の名称] 有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【要約】

本発明は、ガラス基板上に、陽極と、正孔注入層と、第1のキャリア輸送層と、第1の発光層と、第2のキャリア輸送層と、第2の発光層と、電子輸送層と、陰極とを順次形成した有機EL素子において、第1、第2のキャリア輸送層には、第1、第2の発光層よりもそれぞれ電子親和力 E_a が小さく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい層を用いて、第1、第2の発光層の発光効率を向上させる。



(2)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記キャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 2】

前記発光層と、

前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

10

【請求項 3】

前記キャリア輸送層の材料には、 α NPD を用いることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 4】

前記発光層のエネルギーギャップ $E_{g_{EML}}$ と前記キャリア輸送層のエネルギーギャップ $E_{g_{OL1}}$ との関係が、 $E_{g_{EML}} < E_{g_{OL1}}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{EML}}$ と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ との関係が、 $I_{p_{EML}} < I_{p_{OL2}}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

20

【請求項 6】

前記発光層と、

前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

30

【請求項 7】

前記キャリア輸送層の材料は、Alq₃ を用いることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記発光層のエネルギーギャップ $E_{g_{EML}}$ と前記キャリア輸送層 $E_{g_{OL2}}$ との関係が、 $E_{g_{EML}} < E_{g_{OL2}}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成された第 1 のキャリア輸送層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成された第 2 のキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記第 1 のキャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{EML}}$ と前記第 2 のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ との関係が、 $I_{p_{EML}} < I_{p_{OL2}}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

40

【請求項 10】

前記発光層と、

前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

50

(3)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【請求項 1 1】

前記発光層のエネルギーギャップ E_{gEML} と、前記第 1 のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{gOL1} と、前記第 2 のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{gOL2} との関係が、 $E_{gEML} < E_{gOL1}$ 、 $E_{gEML} < E_{gOL2}$ であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 1 2】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、

前記発光層の電子親和力 E_{aEML} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{aOL1} との関係が、 $E_{aEML} > E_{aOL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

10

【請求項 1 3】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成された第 1 のキャリア輸送層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成された第 2 のキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、

前記発光層の電子親和力 E_{aEML} と前記第 1 のキャリア輸送層の電子親和力 E_{aOL1} との関係が、 $E_{aEML} > E_{aOL1}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{PEML} と前記第 2 のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{POL2} との関係が、 $I_{PEML} < I_{POL2}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに係り、特に陽極と陰極の間に複数の発光層やキャリア輸送層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【背景技術】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機エレクトロルミネッセンス素子を「有機 EL 素子」と称する。）は、小型化が容易であって、消費電力が小さく、面発光が可能であり、液晶素子と比較して印加電圧を大幅に低減できるためフラットディスプレイ等の各種表示装置での利用が注目されており、次世代の発光素子として研究開発が行われている。

30

図 1 は、従来の有機 EL 素子の断面図を示したものである。図 1 に示すように、従来の有機 EL 素子 10 は、透明なガラス基板 11 上に、透明な ITO（Indium Tin Oxide）等からなる陽極 12 と、正孔輸送層 13 と、発光層 14 と、電子輸送層 15 と、陰極 16 が順次積層された構成となっている。正孔輸送層 13 は、発光層 14 に正孔を効率良く輸送し、正孔密度を増加させ、一方電子輸送層 15 は、発光層 14 に電子を効率良く輸送し、空間電子密度を増加させ、発光効率を高めている。また、発光層と発光層の間に電子をせき止めるための層を設けて、発光層での発光効率の向上を図る技術が提案されている。

40

図 2 は、図 1 に示す有機 EL 素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。有機 EL 素子 10 に電圧が印加されると、正孔 22 は陽極 12 から発光層へ向かって移動し、電子 21 は陰極 16 から発光層へ向かって移動する。電子 21 と正孔 22 が発光層 14 に到達すると、電子 21 と正孔 22 が再結合して放出されたエネルギーによって、発光層 14 に含まれる有機蛍光体が励起され発光する。

ところで、図 2 に示すように、電子 21 及び正孔 22 の中には、発光層 14 で再結合することなく、陽極 12 へ運ばれる電子 21 や、陰極 16 に運ばれる正孔 22 が存在し、発光に寄与せずに消費されてしまうので、単位消費電流当たりの輝度、すなわち発光効率が

50

(4)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

低下してしまうという問題がある。

また、発光層で再結合しなかった電子や正孔が正孔輸送層13や電子輸送層15で再結合して、所望の色と異なる色を発光してしまうという問題がある。

【発明の開示】

そこで本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、発光に寄与しない電子及び正孔を低減し、発光層での電子と正孔の再結合を効率良く行い、発光効率に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括的課題とする。

本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記キャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

ここで、電子親和力は、発光層やキャリア輸送層の伝導レベル（伝導帯の下端のエネルギー）と真空準位のエネルギー差であり、正の値で示される。

本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ より大きな電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加する。その結果、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることができる。

本発明の他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{EML}}$ と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ との関係が、 $I_{p_{EML}} < I_{p_{OL2}}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

ここで、イオン化ポテンシャルは、発光層やキャリア輸送層の価電子レベルと真空準位のエネルギーの差であり、正の値で示される。

本発明によれば、発光層の陰極側に、発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{EML}}$ より大きなイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、正孔が発光層から陰極側のキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に正孔が蓄積されて正孔密度が増加する。その結果、電子と再結合する正孔が増加し、発光層での発光効率を向上させることができる。

本発明のその他の課題は、前記発光層のエネルギーギャップ $E_{g_{EML}}$ と前記キャリア輸送層 $E_{g_{OL2}}$ との関係が、 $E_{g_{EML}} < E_{g_{OL2}}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

発光層の陰極側に、発光層のエネルギーギャップ $E_{g_{EML}}$ より大きなエネルギーギャップ $E_{g_{OL2}}$ を有するキャリア輸送層が形成されているので、発光層との界面付近のキャリア輸送層での正孔と電子の再結合が抑制され、発光層の発光効率を向上させることができる。

本発明のその他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記キャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することにある。

本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ より大きな電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ を有するキャリア輸送層が形成されているため、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積されて、空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができ、上記有機エレクトロルミネッセンス素子を有機エ

(5)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

クトロルミネッセンスディスプレイに形成することで、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの視認性の向上及び低消費電力化が可能である。

【図面の簡単な説明】

図1は、従来の有機EL素子の断面図を示した図である。

図2は、従来の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

図3は、本発明の第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

図4は、第1の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

図5は、光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。

図6は、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。

10

図7は、第1実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。

図8は、第2及び第3実施例の有機EL素子の膜構成を示した図である。

図9は、電流密度が 50 mA/cm^2 における有機EL素子の発光輝度を示した図である。

図10は、本発明の第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

図11は、第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

図12は、第4実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の関係を示した図である。

20

図13は、本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの概要構成を示した斜視図である。

【発明を実施するための最良の形態】

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

(第1の実施の形態)

図3は、第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図3に示すように、有機EL素子30は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、第1のキャリア輸送層36Aと、第1の発光層37Aと、第2のキャリア輸送層36Bと、第2の発光層37Bと、電子輸送層38と、陰極39とが順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層36A、36Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもそれぞれ電子親和力 E_a が小さく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

30

有機EL素子30は、 $10\text{ nm} \sim 1000\text{ nm}$ 程度の膜厚を有している。 1000 nm よりも厚いと、発光層37A、37Bで発せられた光が遮蔽されてしまい 10 nm より薄いと発光層37A、37B自体の厚さが過度に薄くなり、発光輝度が不足してしまう。

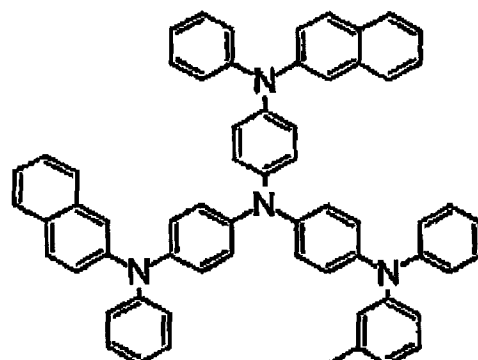
陽極34と陰極39は、有機EL素子30の所望の位置に電圧を印加するための電極であり、陽極34は、例えば、ITOやIZO(Indium Zinc Oxide)などを用いることができ、陰極39は、例えば、Al/LiF電極やAg/Mg電極などを用いることができる。

正孔注入層35には、例えば、下記式(1)に示した2-TNATA(パンドー化学社製)や下記式(2)に示したm-MTDATA(パンドー化学社製)などを用いることができる。

40

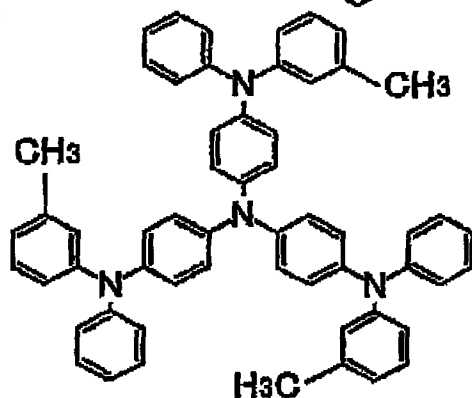
(6)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15



(1)

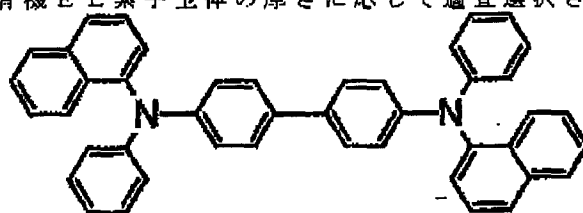
10



(2)

20

第1、第2のキャリア輸送層36A、36Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、下記式(3)に示される α -NPD(東洋インキ社製)やE1-022(保土谷化学工業社製)などを用いることができる。第1、第2のキャリア輸送層36A、36Bの膜厚は、1nm~100nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。



(3)

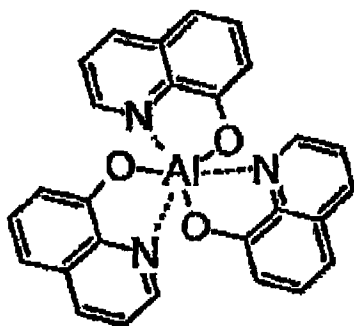
30

第1、第2の発光層37A、37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201(東洋インキ社製)や下記式(4)に示したAlq₃(tris(8-hydroxyquinolino)aluminium)(東洋インキ社製)などを用いることができる。第1、第2の発光層37A、37Bの膜厚は、1nm~100nmの範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

40

(7)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15



(4)

10

電子輸送層 38 は、電子の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、TYE-704 (東洋インキ社製) や上記式 (4) に示した Alq_3 (東洋インキ社製) などを用いることができる。

上記有機 EL 素子 30 の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板 33 の温度を室温にして形成される。

図 4 は、第 1 の実施の形態の有機 EL 素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図 4 中の E_a 、 E_g 、 I_p は、それぞれ有機 EL 素子の各層の電子親和力 E_a 、エネルギーギャップ E_g 、イオン化ポテンシャル I_p を示しており、電子親和力 E_a は伝導レベル 49 (伝導帯の下端のエネルギー) と真空準位のエネルギーとの差であり、エネルギーギャップ E_g は伝導レベル 49 と価電子レベル 50 (価電子帯の上端のエネルギー) のエネルギーとの差であり、イオン化ポテンシャル I_p は価電子レベル 50 と真空準位とのエネルギーの差である。

20

図 4 に示すように、第 1 の発光層 37A の陽極 34 側に第 1 のキャリア輸送層 36A が形成され、第 2 の発光層 37B の陽極 34 側に第 2 のキャリア輸送層 36B を形成されており、第 1 の発光層 37A、第 2 の発光層 37B、第 1 のキャリア輸送層 36A、第 2 のキャリア輸送層 36B の電子親和力をそれぞれ、 E_{a37A} 、 E_{a37B} 、 E_{a36A} 、 E_{a36B} とし、第 1 の発光層 37A、第 2 の発光層 37B、第 1 のキャリア輸送層 36A、第 2 のキャリア輸送層 36B のエネルギーギャップをそれぞれ、 E_{g37A} 、 E_{g37B} 、 E_{g36A} 、 E_{g36B} とすると、第 1 の発光層 37A と第 1 のキャリア輸送層 36A との関係は、 $E_{a37A} > E_{a36A}$ 、 $E_{g37A} < E_{g36A}$ 、第 2 の発光層 37B と第 2 のキャリア輸送層 36B との関係は、 $E_{a37B} > E_{a36B}$ 、 $E_{g37B} < E_{g36B}$ に設定されている。したがって、図 4 に示した有機 EL 素子は、第 1 のキャリア輸送層 36A / 第 1 の発光層 37A と、第 2 のキャリア輸送層 36B / 第 2 の発光層 37B とを有しており、キャリア輸送層 / 発光層からなる積層構造が 2 層形成されている。

30

電子の流れについて説明する。電子は、陰極 39 から陽極 34 に向かって電子輸送層 38 を通り第 2 の発光層 37B に達する。ここで、電子は正孔と再結合するが、再結合しなかった電子は、第 2 の発光層 37B から陽極 34 側の第 2 のキャリア輸送層 36B に流れようとする。しかし、第 2 の発光層 37B と第 2 のキャリア輸送層 36B との界面には、エネルギー障壁 BE-B が形成されている。エネルギー障壁 BE-B の高さ E_{BE-B} は、第 2 のキャリア輸送層 36B の電子親和力 E_{a36B} と第 2 の発光層 37B の電子親和力 E_{a37B} との差、すなわち $E_{BE-B} = E_{a37B} - E_{a36B}$ である。 $E_{a37B} > E_{a36B}$ に設定されているので $E_{BE-B} > 0$ である。したがって、電子は第 2 の発光層 37B に蓄積され、空間電子密度が増加するため第 2 の発光層 37B での発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁 BE-B は、0.1 eV より大きい方が好ましい。

40

また、第 2 の発光層 37B の空間電子密度が増加すると、第 2 のキャリア輸送層 36B の第 2 の発光層 37B との界面においても、空間電子密度の増加により電子と正孔が再結合する確率が高まる。しかし、第 2 のキャリア輸送層 36B のエネルギーギャップ E_{g36B} は、第 2 の発光層 37B のエネルギーギャップ E_{g37B} よりも大きいので、第 2 のキャリア輸送層 36B での再結合が抑制される。

50

(8)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

次に、第2の発光層37Bで再結合せずに、陽極34側に流れる電子は上述した第2の発光層37Bでの電子の蓄積と同様に、第1の発光層においても蓄積される。すなわち、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aとの界面にはエネルギー障壁BE-Aが形成されている。エネルギー障壁BE-Aの高さ E_{BE-A} は、第1のキャリア輸送層36Aの電子親和力 E_{a36A} と第1の発光層37Aの電子親和力 E_{a37A} との差、すなわち $E_{BE-A} = E_{a37A} - E_{a36A}$ である。 $E_{a37A} > E_{a36A}$ に設定されているので $E_{BE-A} > 0$ である。したがって、電子は第1の発光層37Aに蓄積され、空間電子密度が増加するため第1の発光層37Aでの発光効率を向上することができる。なお、エネルギー障壁BE-Aは、0.1 eVより大きい方が好ましい。

また、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aのエネルギーギャップ E_g 10
37A、 E_{g36A} も同様の関係を有するので、第1のキャリア輸送層36Aでの再結合が抑制される。

本実施の形態によれば、上述した有機EL素子は、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造を2層形成しているため、キャリア輸送層と発光層の界面に2つのエネルギー障壁BE-B、BE-Aが形成され、エネルギー障壁BE-Bにより電子は第2の発光層37Bに蓄積され、正孔と再結合して第2の発光層37Bでの発光効率が向上すると共に、第2の発光層37Bで正孔と再結合せずに陽極34側に流れた電子は、エネルギー障壁BE-Aにより第1の発光層37Aに蓄積され、正孔と再結合するので第1の発光層37Aの発光効率も向上し、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させる 20
ことにより、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。

【第1実施例】

第1実施例の有機EL素子30を以下のように形成した。ガラス基板33上に、真空蒸着法により、陽極34にITO電極と、正孔注入層35に2-TNATA層を膜厚50 nmと、第1のキャリア輸送層36Aに α -NPD層を膜厚10 nmと、第1の発光層37Aにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、第2のキャリア輸送層36Bに α -NPD層を膜厚20 nmと、第2の発光層37Bにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、電子輸送層38にTYE-704層を膜厚30 nmと、陰極39にフッ化リチウム膜が膜厚0.5 nmとAl膜が膜厚100 nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。 30

ここで、本発明を実施する上で重要なエネルギーギャップ E_g とイオン化ポテンシャル I_p の測定方法について説明する。

エネルギーギャップ E_g は、上記有機EL素子30の形成方法と同様な方法を用いて有機EL素子30の各層を単独に形成した薄膜を、光吸収スペクトルが測定できる分光光度計装置、例えば、日立社製スペクトロフォトメーターU-4100を用いて大気中で紫外からの可視領域の光を薄膜に対して照射して測定した。

図5は、光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。図5中の曲線Jは、測定結果である光吸収スペクトルを示している。なお、範囲Tは、光吸収スペクトルの強度が立ち上がり部のうち、曲線Jが直線になっている部分を示している。範囲Uは、光吸収スペクトルの光吸収波長領域において、曲線Jが直線になっている部分を示している。直線Kは、範囲Tに示した曲線Jと重なるように引いた直線である。直線Lは、範囲Uに示した曲線Jと重なるように引いた直線である。エネルギーギャップ E_g は、直線Kと直線Lとの交点Mから求められる。 40

イオン化ポテンシャル I_p は、エネルギーギャップ E_g の測定に用いた薄膜と同様に形成された薄膜を用いて、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置、例えば、理研計器製AC-1を用いて大気中で紫外線を薄膜に対して照射して、放出される光電子の数を測定して、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係から求められる。理研計器製AC-1の測定条件は、紫外線のエネルギー範囲が3.8～6.2 eV、紫外線の強度が20 nWである。薄膜の膜厚は、50 nmを用いた。

図6は、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。放 50

(9)

JP WD2004/060027 A1 2004.7.15

出される光電子の数は紫外線のエネルギーの大きさに依存し、図 6 中に示した範囲 N においては、紫外線のエネルギーが小さいため光電子は放出されないが、範囲 O においては、紫外線のエネルギーが十分に大きいため、光電子は真空準位よりも高いエネルギーの準位へ励起され、光電子が放出される。図 6 中に示した直線 P は、紫外線のエネルギーが $4.2 \text{ eV} \sim 5.3 \text{ eV}$ の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。直線 Q は、紫外線のエネルギーが $5.6 \text{ eV} \sim 5.9 \text{ eV}$ の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。

直線Pと直線Qの交点Rは、光電子放出のしきい値エネルギーを示しており、この光電子放出のしきい値エネルギーがイオン化ポテンシャル I_p である。電子親和力 E_a は、イオン化ポテンシャル I_p とエネルギーギャップ E_g との差 ($E_a = I_p - E_g$) により求められる。

図 7 は、第 1 実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。図 7 に示すように、第 1 及び第 2 のキャリア輸送層 36 A、36 B に用いた α -NPD 層の電子親和力 E_a は 2.42 eV であり、第 1 及び第 2 の発光層 37 A、37 B に用いた TYG-201 層の電子親和力 E_a は 3.20 eV である。 α -NPD 層と TYG-201 層の電子親和力 E_a の差により、第 1 の発光層 37 A と第 1 のキャリア輸送層 36 A の界面と、第 2 の発光層 37 B と第 2 のキャリア輸送層 36 B の界面に、それぞれ 0.78 eV の大きさのエネルギー障壁が形成された。

エネルギー障壁により第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層に電子が蓄積されて空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、第1及び第2の発光層37A、37Bの発光効率を向上させることができる。また、第1及び第2のキャリア輸送層36A、36Bに用いた α -NPD層のエネルギーギャップ E_g 3.04 eVは、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層のエネルギーギャップ E_g 2.40 eVよりも大きいため、第1及び第2の発光層37A、37Bでの電子と正孔の再結合する確率が増加し、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層の発光効率を向上させることができる。

さらに、第1のキャリア輸送層36Aが形成されていない場合でも、正孔注入層35に用いた2-TNATA層の電子親和力 E_{a2} 、1.9 eVは、第1の発光層37Aに用いたTYG-201層の電子親和力 E_{a3} 、2.0 eVよりも大きいので、2-TNATA層とTYG-201層の間にエネルギー障壁が形成されるので、発光効率を向上させることができる。

[第2及び第3実施例]

図 8 は、第 2 及び第 3 実施例の有機 EL 素子の層構成を示した図である。

第2及び第3の実施例は、第1実施例において、第2の発光層37Bと陰極39との間に、さらにキャリア輸送層と発光層を積層したものである。第2実施例では第1実施例よりもさらに1組のキャリア輸送層と発光層を形成し、第3実施例では第2実施例よりもさらに2組のキャリア輸送層と発光層を形成した。なお、有機EL素子の全体の厚さにより各層の膜厚が決定されている。

第2及び第3実施例によれば、キャリア輸送層と発光層がさらに積層されているので、より多くの電子が正孔との再結合に寄与し、有機EL素子全体の発光効率を高めることができる。

[発光輝度の評価]

次に、第1、第2及び第3の実施例の有機EL素子の発光輝度の評価を行なった。本発明によらない比較例として、発光層が1層のみの有機EL素子を評価した。比較例の有機EL素子は、ガラス基板上に、真空蒸着法を用いて、陽極にITO電極と、正孔注入層に2-TNATA層を膜厚50nmと、正孔輸送層に α -NPD層を膜厚50nmと、発光層にノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、電子輸送層にTYE-704層を膜厚30nmと、Al/LiF電極とが順次形成された構成とした。真空蒸着装置内の圧力とガラス基板33の温度は、圧力が 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板の温度は室温とした。

(10)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

次に、第1～第3実施例及び比較例の有機EL素子について、電流密度が 50 mA/cm^2 における発光効率を調べた。

図9は、電流密度が 50 mA/cm^2 における有機EL素子の発光輝度を示した図である。図9に示すように、第1実施例の有機EL素子が 3800 cd/m^2 、第2実施例の有機EL素子が 3900 cd/m^2 、第3実施例の有機EL素子が 4010 cd/m^2 であり、比較例の有機EL素子の発光輝度が 3100 cd/m^2 と比較して高い結果となった。

第1～第3実施例によれば、発光層とその陽極側に形成されたキャリア輸送層との積層の組が多いほど発光輝度が高く、すなわち発光効率が高いことが分かった。

(第2の実施の形態)

図10は、第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図10に示すように、有機EL素子40は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、正孔輸送層41と、第1の発光層37Aと、第1のキャリア輸送層42Aと、第2の発光層37Bと、第2のキャリア輸送層42Bと、フッ化リチウム膜が膜厚 0.5 nm 及びAl膜が膜厚 100 nm からなる陰極39とを順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもイオン化ポテンシャル I_p が大きく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、TYE-704（東洋インキ社製）やAlq₃（東洋インキ社製）などを用いることができる。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bの膜厚は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。

第1、第2の発光層37A、37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201（東洋インキ社製）を用いることができる。第1、第2の発光層37A、37Bの膜厚は、 $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

上記有機EL素子40の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、ガラス基板33温度を室温にして形成される。

図11は、第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図11に示すように、第1発光層37Aの陰極39側に、第1のキャリア輸送層42Aが形成され、第2発光層37Bの陰極39側に、第2のキャリア輸送層42Bが形成されている。第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 I_{p37A} 、 I_{p37B} 、 I_{p42A} 、 I_{p42B} とし、第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのエネルギーギャップをそれぞれ、 E_{g37A} 、 E_{g37B} 、 E_{g42A} 、 E_{g42B} とすると、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aとの関係は、 $I_{p37A} < I_{p42A}$ 、 $E_{g37A} < E_{g42A}$ 、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bとの関係は、 $I_{p37B} < I_{p42B}$ 、 $E_{g37B} < E_{g42B}$ に設定されている。したがって、図11に示した有機EL素子は、第1の発光層37A／第1のキャリア輸送層42Aと、第2の発光層37B／第2のキャリア輸送層42Bとを有しており、発光層／キャリア輸送層からなる積層構造が2層形成されている。

正孔の流れについて説明する。正孔は、陽極34から陰極39に向かって正孔注入層35と正孔輸送層41を通り第1の発光層37Aに達する。ここで、正孔は電子と再結合するが、再結合しなかった正孔は、第1の発光層37Aから陰極39側の第1のキャリア輸送層42Aに流れようとする。しかし、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aとの界面には、エネルギー障壁 $BH-A$ が形成されている。エネルギー障壁 $BH-A$ の高さ E_{BH-A} は、第1のキャリア輸送層42Aのイオン化ポテンシャル I_{p42A} と第1の発光層37Aのイオン化ポテンシャル I_{p37A} との差、すなわち $E_{BH-A} = I_{p42A} - I_{p37A}$ である。 $I_{p42A} > I_{p37A}$ に設定されているので $E_{BH-A} >$

10

20

30

40

50

(11)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

0である。したがって、正孔は第1の発光層37Aに蓄積され、正孔密度が増加するため第1の発光層37Aでの発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁BH-Aは、0.1eVより大きい方が好ましい。

また、第1の発光層37Aの正孔密度が増加すると、第1のキャリア輸送層42Aの第1の発光層37Aとの界面においても、空間正孔密度の増加により正孔と電子が再結合する確率が高まる。しかし、第1のキャリア輸送層42AのエネルギーギャップEG42Aは、第1の発光層37AのエネルギーギャップEG37Aよりも大きいので、第1のキャリア輸送層42Aでの再結合が抑制される。

次に、第1の発光層37Aで再結合せずに、陰極39側に流れる正孔は上述した第1の発光層37Aでの正孔の蓄積と同様に、第2の発光層37Bにおいても蓄積される。すなわち、第2の発光層37Bと第1のキャリア輸送層42Bとの界面にはエネルギー障壁BH-Bが形成されている。エネルギー障壁BH-Bの高さEBH-Bは、第2のキャリア輸送層42Bのイオン化ポテンシャルIP42Bと第2の発光層37Bのイオン化ポテンシャルIP37Bとの差、すなわち $E_{BH-B} = I_{P42B} - I_{P37B}$ である。 $I_{P42B} > I_{P37B}$ に設定されているので $E_{BH-B} > 0$ である。したがって、正孔は第2の発光層37Bに蓄積され、正孔密度が増加するため第2の発光層37Bでの発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁BH-Bは、0.1eVより大きい方が好ましい。

また、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42BのエネルギーギャップEG37B、EG42Bも同様の関係を有するので、第2のキャリア輸送層42Bでの再結合が抑制される。

本実施の形態によれば、上述した有機EL素子は、キャリア輸送層発光層からなる積層構造を2層形成しているため、キャリア輸送層/発光層の界面に2つのエネルギー障壁BH-B、BH-Aが形成され、エネルギー障壁BH-Aにより正孔は第1の発光層37Aに蓄積され、電子と再結合して第1の発光層42Aでの発光効率が向上すると共に、第1の発光層37Aで正孔と再結合せずに陰極39側に流れた正孔は、エネルギー障壁BH-Bにより第2の発光層37Bに蓄積され、電子と再結合するので第2の発光層37Bの発光効率も向上し、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層/発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させることにより、さらに有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。

【第4実施例】

第4実施例の有機EL素子を以下のようにして作成した。ガラス基板33上に、真空蒸着法を用いて陽極34にITO電極と、正孔注入層35に2-TNATAA層を膜厚50nmと、正孔輸送層41に α -NPD層を膜厚10nmと、第1の発光層37Aに第1のノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、第1のキャリア輸送層42AにTYE-704層を膜厚30nmと、第2の発光層37Bに第2のノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、第2のキャリア輸送層42BにTYE-704層を膜厚30nmと、陰極39にフッ化リチウム膜が膜厚0.5nmとAl膜が膜厚100nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。

図12は、第4実施例に用いた層の電子親和力Ea、イオン化ポテンシャルIp及びエネルギーギャップEGの関係を示した図である。なお、イオン化ポテンシャルIp及びエネルギーギャップEGの測定は実施例1に示した方法を用いて求めた。また、 α -NPDは図7に示したEa、EG、Ipを有する。

図12に示すように、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層のイオン化ポテンシャルIpは5.60eVであり、第1及び第2のキャリア輸送層に用いたTYE-704層のイオン化ポテンシャルIpは5.73eVである。TYE-704層とTYG-201層のイオン化ポテンシャルIpの差により、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aの界面と、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bの界面に、それぞれ0.13eVの大きさのエネルギー障壁が形成された。

エネルギー障壁により第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたTYG-201層

(12)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

に正孔が蓄積されて正孔密度が増加し、電子と再結合する正孔が増加して、第1及び第2の発光層37A、37Bの発光効率を向上させることができる。さらに、第1及び第2のキャリア輸送層42A、42Bに用いたT Y E - 7 0 4層のエネルギーギャップ E_g 2、76 eVは、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたT Y G - 2 0 1層のエネルギーギャップ E_g 2、40 eVよりも大きいため、第1及び第2の発光層37A、37Bでの正孔と電子の再結合する確率が増加し、第1及び第2の発光層37A、37Bに用いたT Y G - 2 0 1層の発光効率を向上させることができる。

(第3の実施の形態)

図13は、本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ(有機ELディスプレイ)の概要構成を示した斜視図である。

10

図13に示すように、有機ELディスプレイ60は、ガラス基板33上に陰極39であるA1/LiF電極と、陽極34であるITO電極とが直交するように形成され、その間に第1又は第2の実施の形態の有機EL素子を構成する積層体51が形成された構成となっている。有機ELディスプレイ60の発光は、発光させたい発光層の領域のITO電極とA1/LiF電極をそれぞれ指定して電圧を印加して行なう。有機ELディスプレイ60を上記構成としたことで、発光効率を向上させることができる。

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の記載範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

例えば、第1の実施の形態と第2の実施の形態を組み合わせることもできる。

20

産業上利用可能性

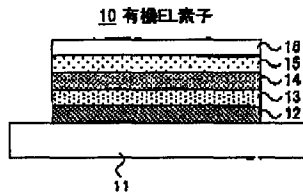
本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E_{a\text{EL}}$ より大きな電子親和力 $E_{a\text{OTL}}$ を有するキャリア輸送層を形成することにより、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加するので、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることが可能となった。

(13)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

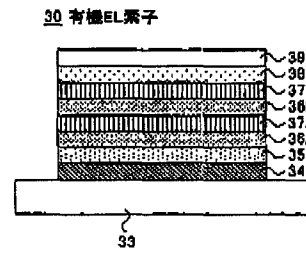
【図 1】

FIG.1



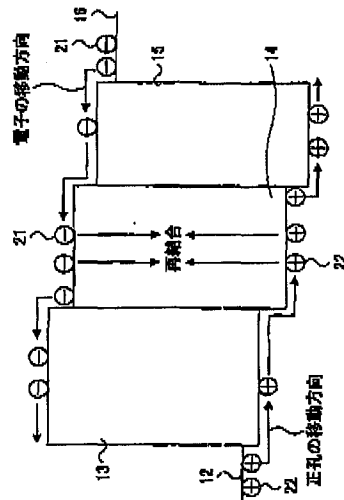
【図 3】

FIG.3



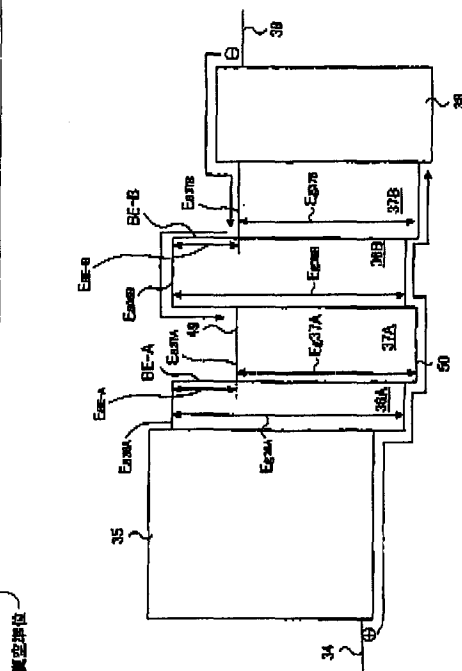
【図 2】

FIG.2



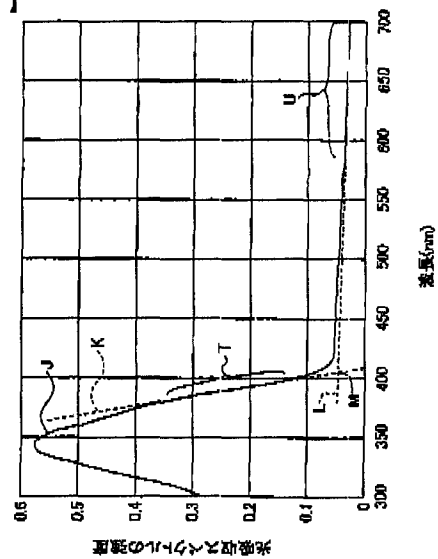
【図 4】

FIG.4



【図 5】

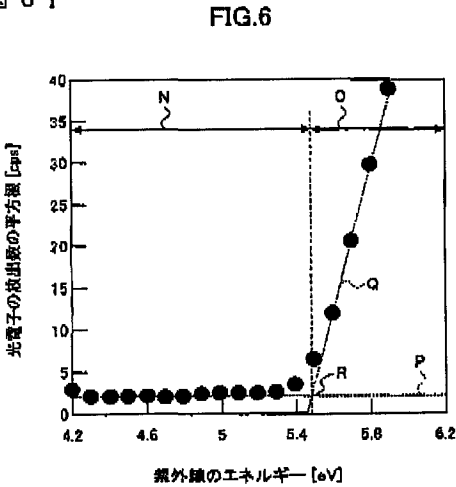
FIG.5



(14)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【 図 6 】



【 図 8 】

FIG.8

層	材料	膜厚	
		第2実施例	第3実施例
正孔注入層	ITO	150nm	150nm
第1のキャリア輸送層	2-TNATA	50nm	50nm
第1の発光層	α -NPD	10nm	10nm
第2のキャリア輸送層	TYG-201	10nm	5nm
第2の発光層	α -NPD	10nm	5nm
第3のキャリア輸送層	TYG-201	10nm	5nm
第3の発光層	α -NPD	10nm	5nm
第4のキャリア輸送層	TYG-201	20nm	5nm
第4の発光層	α -NPD	5nm	5nm
第5のキャリア輸送層	α -NPD	5nm	5nm
第5の発光層	TYG-201	20nm	20nm
電子輸送層	TYE-T04	30nm	30nm
陰極	7711970A	0.5nm	0.5nm
	Al	100nm	100nm

【 図 7 】

FIG.7

層の材料	電子親和力 E_a (eV)	エネルギーギャップ E_g (eV)	イオン化ポテンシャル I_p (eV)
2-TNATA層	2.19	3.00	5.19
α -NPD層	2.42	3.04	5.46
TYG-201層	3.20	2.40	5.60

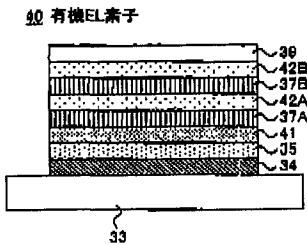
【 図 9 】

FIG.9

	緑色発光層の層数	発光輝度(cd/m ²)
第1実施例	2	3600
第2実施例	3	3900
第3実施例	5	4010
比較例	1	3100

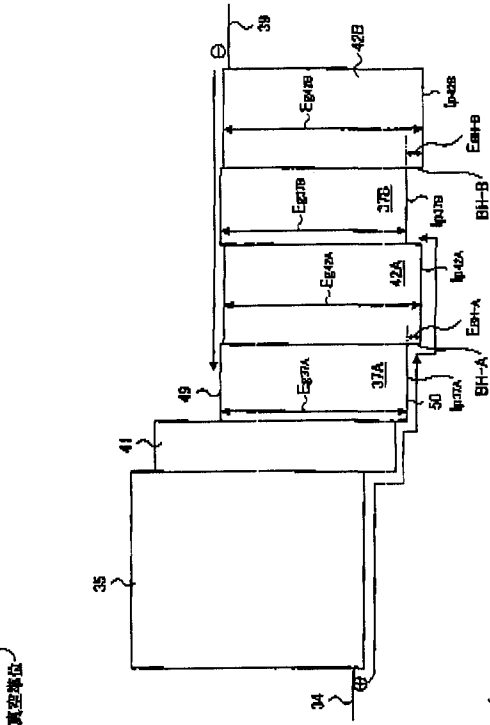
【 図 1 0 】

FIG.10



【 図 1 1 】

FIG.11



(15)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

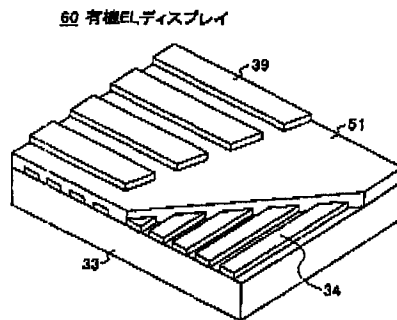
【図 12】

FIG.12

層の材料	電子親和力 E_a (eV)	エネルギーギャップ E_g (eV)	イオン化ポテンシャル I_p (eV)
TYG-201層	3.20	2.40	5.80
TYE-704層	2.97	2.78	5.73

【図 13】

FIG.13



【手続補正書】

【提出日】平成17年1月18日(2005.1.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに係り、特に陽極と陰極の間に複数の発光層やキャリア輸送層を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機エレクトロルミネッセンス素子を「有機EL素子」と称する。）は、小型化が容易であって、消費電力が小さく、而発光が可能であり、液晶素子と比較して印加電圧を大幅に低減できるためフラットディスプレイ等の各種表示装置での利用が注目されており、次世代の発光素子として研究開発が行われている。

【0003】

図1は、従来の有機EL素子の断面図を示したものである。図1に示すように、従来の有機EL素子10は、透明なガラス基板11上に、透明なITO（Indium Tin Oxide）等からなる陽極12と、正孔輸送層13と、発光層14と、電子輸送層15と、陰極16が順次積層された構成となっている。正孔輸送層13は、発光層14に正

(16)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

孔を効率良く輸送し、正孔密度を増加させ、一方電子輸送層15は、発光層14に電子を効率良く輸送し、空間電子密度を増加させ、発光効率を高めている。また、発光層と発光層の間に電子をせき止めるための層を設けて、発光層での発光効率の向上を図る技術が提案されている。

【0004】

図2は、図1に示す有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。有機EL素子10に電圧が印加されると、正孔22は陽極12から発光層14に向かって移動し、電子21は陰極16から発光層14に向かって移動する。電子21と正孔22が発光層14に到達すると、電子21と正孔22が再結合して放出されたエネルギーによって、発光層14に含まれる有機蛍光体が励起され発光する。

【0005】

ところで、図2に示すように、電子21及び正孔22の中には、発光層14で再結合することなく、陽極12へ運ばれる電子21や、陰極16に運ばれる正孔22が存在し、発光に寄与せずに消費されてしまうので、単位消費電流当たりの輝度、すなわち発光効率が低下してしまうという問題がある。

【0006】

また、発光層で再結合しなかった電子や正孔が正孔輸送層13や電子輸送層15で再結合して、所望の色と異なる色を発光してしまうという問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

そこで本発明は、上記問題点に鑑みなされたもので、発光に寄与しない電子及び正孔を低減し、発光層での電子と正孔の再結合を効率良く行い、発光効率に優れた有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することを概括的課題とする。

【0008】

本発明のより具体的な課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記キャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0009】

ここで、電子親和力は、発光層やキャリア輸送層の伝導レベル（伝導帯の下端のエネルギー）と真空準位のエネルギー差であり、正の値で示される。

【0010】

本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ より小さな電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加する。その結果、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることができる。

【0011】

本発明の他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、前記発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{EML}}$ と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ との関係が、 $I_{p_{EML}} < I_{p_{OL2}}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0012】

ここで、イオン化ポテンシャルは、発光層やキャリア輸送層の価電子レベルと真空準位のエネルギーの差であり、正の値で示される。

【0013】

(17)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

本発明によれば、発光層の陰極側に、発光層のイオン化ポテンシャル I_{pEM1} より大きなイオン化ポテンシャル I_{pOL2} を有するキャリア輸送層が形成されている。したがって、正孔が発光層から陰極側のキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に正孔が蓄積されて正孔密度が増加する。その結果、電子と再結合する正孔が増加し、発光層での発光効率を向上させることができる。

【0014】

本発明のその他の課題は、前記発光層のエネルギーギャップ E_{gEM1} と前記キャリア輸送層 E_{gOL2} との関係が、 $E_{gEM1} < E_{gOL2}$ である有機エレクトロルミネッセンス素子を提供することにある。

【0015】

発光層の陰極側に、発光層のエネルギーギャップ E_{gEM1} より大きなエネルギーギャップ E_{gOL2} を有するキャリア輸送層が形成されているので、発光層との界面付近のキャリア輸送層での正孔と電子の再結合が抑制され、発光層の発光効率を向上させることができる。

【0016】

本発明のその他の課題は、互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、前記発光層の電子親和力 E_{aEM1} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{aOL1} との関係が、 $E_{aEM1} > E_{aOL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することにある。

【0017】

本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 E_{aEM1} より小さな電子親和力 E_{aOL1} を有するキャリア輸送層が形成されているため、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積されて、空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率を向上させることができ、上記有機エレクトロルミネッセンス素子を有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに形成することで、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの視認性の向上及び低消費電力化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】従来の有機EL素子の断面図を示した図である。

【図2】従来の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

【図4】第1の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

【図5】光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。

【図6】紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。

【図7】第1実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。

【図8】第2及び第3実施例の有機EL素子の膜構成を示した図である。

【図9】電流密度が 50 mA/cm^2 における有機EL素子の発光輝度を示した図である。

【図10】本発明の第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。

【図11】第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。

【図12】第4実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の関係を示した図である。

【図13】本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイの概要構成を示した斜視図である。

【発明を実施するための最良の形態】

(18)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【0019】

以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。

【0020】

(第1の実施の形態)

図3は、第1の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図3に示すように、有機EL素子30は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、第1のキャリア輸送層36Aと、第1の発光層37Aと、第2のキャリア輸送層36Bと、第2の発光層37Bと、電子輸送層38と、陰極39とが順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層36A、36Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもそれぞれ電子親和力 E_a が小さく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

【0021】

有機EL素子30は、10nm～1000nm程度の膜厚を有している。1000nmよりも厚いと、発光層37A、37Bで発せられた光が遮蔽されてしまい10nmより薄いと発光層37A、37B自体の厚さが過度に薄くなり、発光輝度が不足してしまう。

【0022】

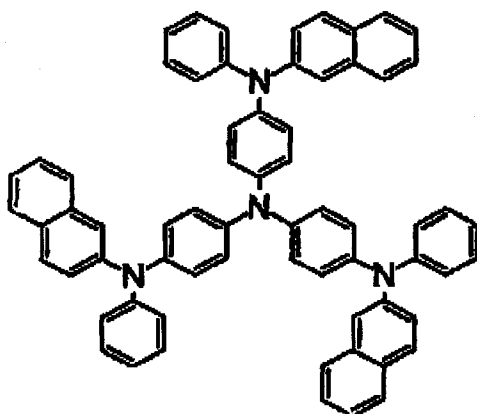
陽極34と陰極39は、有機EL素子30の所望の位置に電圧を印加するための電極であり、陽極34は、例えば、ITOやIZO(Indium Zinc Oxide)などを用いることができ、陰極39は、例えば、Al/LiF電極やAg/Mg電極などを用いることができる。

【0023】

正孔注入層35には、例えば、下記式(1)に示した2-TNATA(パンドー化学社製)や下記式(2)に示したm-MTDATA(パンドー化学社製)などを用いることができる。

【0024】

【化1】



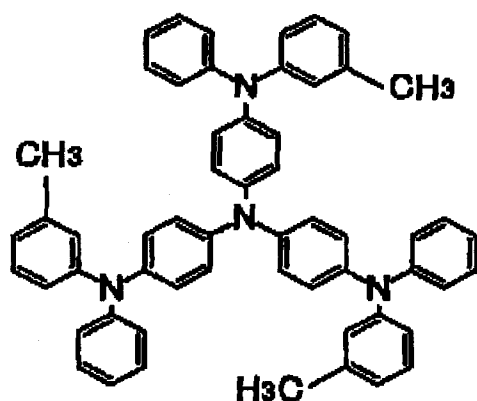
(1)

【0025】

(19)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【化2】

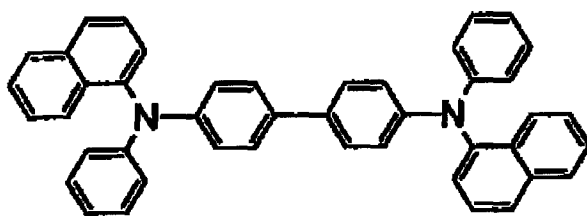


(2)

第1, 第2のキャリア輸送層36A, 36Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、下記式(3)に示される α -NPD(東洋インキ社製)やDL-022(保土谷化学工業社製)などを用いることができる。第1, 第2のキャリア輸送層36A, 36Bの膜厚は、1nm~100nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。

【0026】

【化3】



(3)

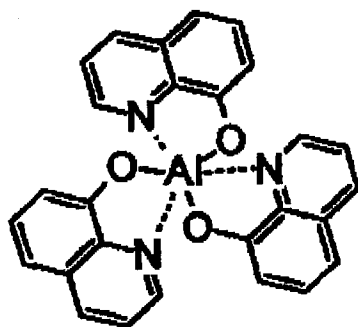
第1, 第2の発光層37A, 37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201(東洋インキ社製)や下記式(4)に示したAlq₃(tris(8-hydroxyquinolin-2-yl)aluminum)(東洋インキ社製)などを用いることができる。第1, 第2の発光層37A, 37Bの膜厚は、1nm~100nmの範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

【0027】

(20)

JP W02004/060027 A1 2004. 7. 15

【化 4】



(4)

電子輸送層 38 は、電子の輸送能力の高い材料により構成され、例えば、TVE-704（東洋インキ社製）や上記式（4）に示した Alq_3 （東洋インキ社製）などを用いることができる。

【0028】

上記有機EL素子 30 の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板 33 の温度を室温にして形成される。

【0029】

図 4 は、第 1 の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図 4 中の E_a 、 E_g 、 I_p は、それぞれ有機EL素子の各層の電子親和力 E_a 、エネルギーギャップ E_g 、イオン化ポテンシャル I_p を示しており、電子親和力 E_a は伝導レベル 49（伝導帯の下端のエネルギー）と真空準位のエネルギーとの差であり、エネルギーギャップ E_g は伝導レベル 49 と価電子レベル 50（価電子帯の上端のエネルギー）のエネルギーとの差であり、イオン化ポテンシャル I_p は価電子レベル 50 と真空準位とのエネルギーの差である。

【0030】

図 4 に示すように、第 1 の発光層 37A の陽極 34 側に第 1 のキャリア輸送層 36A が形成され、第 2 の発光層 37B の陽極 34 側に第 2 のキャリア輸送層 36B を形成されており、第 1 の発光層 37A、第 2 の発光層 37B、第 1 のキャリア輸送層 36A、第 2 のキャリア輸送層 36B の電子親和力をそれぞれ、 E_{a37A} 、 E_{a37B} 、 E_{a36A} 、 E_{a36B} とし、第 1 の発光層 37A、第 2 の発光層 37B、第 1 のキャリア輸送層 36A、第 2 のキャリア輸送層 36B のエネルギーギャップをそれぞれ、 E_{g37A} 、 E_{g37B} 、 E_{g36A} 、 E_{g36B} とすると、第 1 の発光層 37A と第 1 のキャリア輸送層 36A との関係は、 $E_{a37A} > E_{a36A}$ 、 $E_{g37A} < E_{g36A}$ 、第 2 の発光層 37B と第 2 のキャリア輸送層 36B との関係は、 $E_{a37B} > E_{a36B}$ 、 $E_{g37B} < E_{g36B}$ に設定されている。したがって、図 4 に示した有機EL素子は、第 1 のキャリア輸送層 36A / 第 1 の発光層 37A と、第 2 のキャリア輸送層 36B / 第 2 の発光層 37B とを有しており、キャリア輸送層 / 発光層からなる積層構造が 2 層形成されている。

【0031】

電子の流れについて説明する。電子は、陰極 39 から陽極 34 に向かって電子輸送層 38 を通り第 2 の発光層 37B に達する。ここで、電子は正孔と再結合するが、再結合しなかった電子は、第 2 の発光層 37B から陽極 34 側の第 2 のキャリア輸送層 36B に流れようとする。しかし、第 2 の発光層 37B と第 2 のキャリア輸送層 36B との界面には、

(21)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

エネルギー障壁 $BE-B$ が形成されている。エネルギー障壁 $BE-B$ の高さ E_{BE-B} は、第2のキャリア輸送層36Bの電子親和力 E_{a36B} と第2の発光層37Bの電子親和力 E_{a37B} との差、すなわち $E_{BE-B} = E_{a37B} - E_{a36B}$ である。 $E_{a37B} > E_{a36B}$ に設定されているので $E_{BE-B} > 0$ である。したがって、電子は第2の発光層37Bに蓄積され、空間電子密度が増加するため第2の発光層37Bでの発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁 $BE-B$ は、0.1 eV より大きい方が好ましい。

【0032】

また、第2の発光層37Bの空間電子密度が増加すると、第2のキャリア輸送層36Bの第2の発光層37Bとの界面においても、空間電子密度の増加により電子と正孔が再結合する確率が高まる。しかし、第2のキャリア輸送層36Bのエネルギーギャップ E_{g36B} は、第2の発光層37Bのエネルギーギャップ E_{g37B} よりも大きいので、第2のキャリア輸送層36Bでの再結合が抑制される。

【0033】

次に、第2の発光層37Bで再結合せずに、陽極34側に流れる電子は上述した第2の発光層37Bでの電子の蓄積と同様に、第1の発光層においても蓄積される。すなわち、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aとの界面にはエネルギー障壁 $BE-A$ が形成されている。エネルギー障壁 $BE-A$ の高さ E_{BE-A} は、第1のキャリア輸送層36Aの電子親和力 E_{a36A} と第1の発光層37Aの電子親和力 E_{a37A} との差、すなわち $E_{BE-A} = E_{a37A} - E_{a36A}$ である。 $E_{a37A} > E_{a36A}$ に設定されているので $E_{BE-A} > 0$ である。したがって、電子は第1の発光層37Aに蓄積され、空間電子密度が増加するため第1の発光層37Aでの発光効率を向上することができる。なお、エネルギー障壁 $BE-A$ は、0.1 eV より大きい方が好ましい。

【0034】

また、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層36Aのエネルギーギャップ E_{g37A} 、 E_{g36A} も同様の関係を有するので、第1のキャリア輸送層36Aでの再結合が抑制される。

【0035】

本実施の形態によれば、上述した有機EL素子は、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造を2層形成しているため、キャリア輸送層と発光層の界面に2つのエネルギー障壁 $BE-B$ 、 $BE-A$ が形成され、エネルギー障壁 $BE-B$ により電子は第2の発光層37Bに蓄積され、正孔と再結合して第2の発光層37Bでの発光効率が向上すると共に、第2の発光層37Bで正孔と再結合せずに陽極34側に流れた電子は、エネルギー障壁 $BE-A$ により第1の発光層37Aに蓄積され、正孔と再結合するので第1の発光層37Aの発光効率も向上し、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させることにより、有機EL素子全体の発光効率を向上することができる。

【第1実施例】

第1実施例の有機EL素子30を以下のように形成した。ガラス基板33上に、真空蒸着法により、陽極34にITO電極と、正孔注入層35に2-TNATA層を膜厚50 nmと、第1のキャリア輸送層36Aにα-NPD層を膜厚10 nmと、第1の発光層37Aにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、第2のキャリア輸送層36Bにα-NPD層を膜厚20 nmと、第2の発光層37Bにノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20 nmと、電子輸送層38にTYE-704層を膜厚30 nmと、陰極39にフッ化リチウム膜が膜厚0.5 nmとAl膜が膜厚100 nmからなるAl/LiF積層膜を順次形成した。

【0036】

ここで、本発明を実施する上で重要なエネルギーギャップ E_g とイオン化ポテンシャル I_p の測定方法について説明する。

【0037】

(22)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

エネルギーギャップ E_g は、上記有機 EL 素子 30 の形成方法と同様な方法を用いて有機 EL 素子 30 の各層を単独に形成した薄膜を、光吸収スペクトルが測定できる分光光度計装置、例えば、日立社製スペクトロフォトメーター U-4100 を用いて大気中で紫外からの可視領域の光を薄膜に対して照射して測定した。

【0038】

図 5 は、光吸収スペクトルの波長依存性を示した図である。図 5 中の曲線 J は、測定結果である光吸収スペクトルを示している。なお、範囲 T は、光吸収スペクトルの強度が立ち上がり部のうち、曲線 J が直線になっている部分を示している。範囲 U は、光吸収スペクトルの未吸収波長領域において、曲線 J が直線になっている部分を示している。直線 K は、範囲 T に示した曲線 J と重なるように引いた直線である。直線 L は、範囲 U に示した曲線 J と重なるように引いた直線である。エネルギーギャップ E_g は、直線 K と直線 L との交点 M から求められる。

【0039】

イオン化ポテンシャル I_p は、エネルギーギャップ E_g の測定に用いた薄膜と同様に形成された薄膜を用いて、大気雰囲気型紫外線光電子分析装置、例えば、理研計器製 AC-1 を用いて大気中で紫外線を薄膜に対して照射して、放出される光電子の数を測定して、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係から求められる。理研計器製 AC-1 の測定条件は、紫外線のエネルギー範囲が 3.8 ~ 6.2 eV、紫外線の強度が 20 nW である。薄膜の膜厚は、50 nm を用いた。

【0040】

図 6 は、紫外線のエネルギーと光電子の放出数の平方根との関係を示した図である。放出される光電子の数は紫外線のエネルギーの大きさに依存し、図 6 中に示した範囲 N においては、紫外線のエネルギーが小さいため光電子は放出されないが、範囲 O においては、紫外線のエネルギーが十分に大きいため、光電子は真空準位よりも高いエネルギーの準位へ励起され、光電子が放出される。図 6 中に示した直線 P は、紫外線のエネルギーが 4.2 eV ~ 5.3 eV の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。直線 Q は、紫外線のエネルギーが 5.6 eV ~ 5.9 eV の間について最小 2 乗法により引かれた近似直線を示している。

【0041】

直線 P と直線 Q の交点 R は、光電子放出のしきい値エネルギーを示しており、この光電子放出のしきい値エネルギーがイオン化ポテンシャル I_p である。電子親和力 E_a は、イオン化ポテンシャル I_p とエネルギーギャップ E_g との差 ($E_a = I_p - E_g$) により求められる。

【0042】

図 7 は、第 1 実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g を示した図である。図 7 に示すように、第 1 及び第 2 のキャリア輸送層 36A、36B に用いた α -NPD 層の電子親和力 E_a は 2.42 eV であり、第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B に用いた TYG-201 層の電子親和力 E_a は 3.20 eV である。 α -NPD 層と TYG-201 層の電子親和力 E_a の差により、第 1 の発光層 37A と第 1 のキャリア輸送層 36A の界面と、第 2 の発光層 37B と第 2 のキャリア輸送層 36B の界面に、それぞれ 0.78 eV の大きさのエネルギー障壁が形成された。

【0043】

エネルギー障壁により第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B に用いた TYG-201 層に電子が蓄積されて空間電子密度が増加し、正孔と再結合する電子が増加して、第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B の発光効率を向上させることができる。また、第 1 及び第 2 のキャリア輸送層 36A、36B に用いた α -NPD 層のエネルギーギャップ E_g 3.04 eV は、第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B に用いた TYG-201 層のエネルギーギャップ E_g 2.40 eV よりも大きいため、第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B での電子と正孔の再結合する確率が増加し、第 1 及び第 2 の発光層 37A、37B に用いた TYG-201 層の発光効率を向上させることができる。

(23)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【0044】

さらに、第1のキャリア輸送層36Aが形成されていない場合でも、正孔注入層35に用いた2-TNATA層の電子親和力 $E_a 2.19 \text{ eV}$ は、第1の発光層37Aに用いたTYG-201層の電子親和力 $E_a 3.20 \text{ eV}$ よりも小さいため、2-TNATA層とTYG-201層の間にエネルギー障壁が形成されるので、発光効率を向上させることができる。

【第2及び第3実施例】

図8は、第2及び第3実施例の有機EL素子の層構成を示した図である。

【0045】

第2及び第3の実施例は、第1実施例において、第2の発光層37Bと陰極39との間に、さらにキャリア輸送層と発光層を積層したものである。第2実施例では第1実施例よりもさらに1組のキャリア輸送層と発光層を形成し、第3実施例では第2実施例よりもさらに2組のキャリア輸送層と発光層を形成した。なお、有機EL素子の全体の厚さにより各層の膜厚が決定されている。

【0046】

第2及び第3実施例によれば、キャリア輸送層と発光層がさらに積層されているので、より多くの電子が正孔との再結合に寄与し、有機EL素子全体の発光効率を高めることができる。

【発光輝度の評価】

次に、第1、第2及び第3の実施例の有機EL素子の発光輝度の評価を行なった。本発明によらない比較例として、発光層が1層のみの有機EL素子を評価した。比較例の有機EL素子は、ガラス基板上に、真空蒸着法を用いて、陽極にITO電極と、正孔注入層に2-TNATA層を膜厚50nmと、正孔輸送層に α -NPD層を膜厚50nmと、発光層にノンドープ型の緑色発光するTYG-201層を膜厚20nmと、電子輸送層にTYE-704層を膜厚30nmと、Al/LiF電極とが順次形成された構成とした。真空蒸着装置内の圧力とガラス基板33の温度は、圧力が $1.33 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 、ガラス基板の温度は室温とした。

【0047】

次に、第1～第3実施例及び比較例の有機EL素子について、電流密度が 50 mA/cm^2 における発光効率を調べた。

【0048】

図9は、電流密度が 50 mA/cm^2 における有機EL素子の発光輝度を示した図である。図9に示すように、第1実施例の有機EL素子が 3800 cd/m^2 、第2実施例の有機EL素子が 3900 cd/m^2 、第3実施例の有機EL素子が 4010 cd/m^2 であり、比較例の有機EL素子の発光輝度が 3100 cd/m^2 と比較して高い結果となった。

【0049】

第1～第3実施例によれば、発光層とその陽極側に形成されたキャリア輸送層との積層の組が多いほど発光輝度が高く、すなわち発光効率が高いことが分かった。

【0050】

(第2の実施の形態)

図10は、第2の実施の形態の有機EL素子の断面図である。図10に示すように、有機EL素子40は、ガラス基板33上に、陽極34と、正孔注入層35と、正孔輸送層41と、第1の発光層37Aと、第1のキャリア輸送層42Aと、第2の発光層37Bと、第2のキャリア輸送層42Bと、フッ化リチウム膜が膜厚0.5nm及びAl膜が膜厚100nmからなる陰極39とを順次形成された構成となっている。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、第1、第2の発光層37A、37Bよりもイオン化ポテンシャル I_p が大きく、かつ、エネルギーギャップ E_g が大きい。

【0051】

第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bは、電子、正孔の輸送能力の高い材料によ

(24)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

り構成され、例えば、TYE-704（東洋インキ社製）やAlq₃（東洋インキ社製）などを用いることができる。第1、第2のキャリア輸送層42A、42Bの膜厚は、1nm～100nmの範囲に設定され、有機EL素子を構成する層の数と有機EL素子全体の厚さに応じて適宜選択される。

【0052】

第1、第2の発光層37A、37Bは、所望の発光色を発光するための材料、例えば有機蛍光体が含まれており、例えば、TYG-201（東洋インキ社製）を用いることができる。第1、第2の発光層37A、37Bの膜厚は、1nm～100nmの範囲に設定され、前記キャリア輸送層と同様に適宜厚さが選択される。

【0053】

上記有機EL素子40の各層は、例えば、真空蒸着法により圧力を 1.33×10^{-4} Pa、ガラス基板33温度を室温にして形成される。

【0054】

図11は、第2の実施の形態の有機EL素子のエネルギーダイアグラムを示した図である。図11に示すように、第1発光層37Aの陰極39側に、第1のキャリア輸送層42Aが形成され、第2発光層37Bの陰極39側に、第2のキャリア輸送層42Bが形成されている。第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのイオン化ポテンシャルをそれぞれ、 IP_{37A} 、 IP_{37B} 、 IP_{42A} 、 IP_{42B} とし、第1の発光層37A、第2の発光層37B、第1のキャリア輸送層42A、第2のキャリア輸送層42Bのエネルギーギャップをそれぞれ、 EG_{37A} 、 EG_{37B} 、 EG_{42A} 、 EG_{42B} とすると、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aとの関係は、 $IP_{37A} < IP_{42A}$ 、 $EG_{37A} < EG_{42A}$ 、第2の発光層37Bと第2のキャリア輸送層42Bとの関係は、 $IP_{37B} < IP_{42B}$ 、 $EG_{37B} < EG_{42B}$ に設定されている。したがって、図11に示した有機EL素子は、第1の発光層37A／第1のキャリア輸送層42Aと、第2の発光層37B／第2のキャリア輸送層42Bとを有しており、発光層／キャリア輸送層からなる積層構造が2層形成されている。

【0055】

正孔の流れについて説明する。正孔は、陽極34から陰極39に向かって正孔注入層35と正孔輸送層41を通り第1の発光層37Aに達する。ここで、正孔は電子と再結合するが、再結合しなかった正孔は、第1の発光層37Aから陰極39側の第1のキャリア輸送層42Aに流れようとする。しかし、第1の発光層37Aと第1のキャリア輸送層42Aとの界面には、エネルギー障壁BH-Aが形成されている。エネルギー障壁BH-Aの高さ E_{BH-A} は、第1のキャリア輸送層42Aのイオン化ポテンシャル IP_{42A} と第1の発光層37Aのイオン化ポテンシャル IP_{37A} との差、すなわち $E_{BH-A} = IP_{42A} - IP_{37A}$ である。 $IP_{42A} > IP_{37A}$ に設定されているので $E_{BH-A} > 0$ である。したがって、正孔は第1の発光層37Aに蓄積され、正孔密度が増加するため第1の発光層37Aでの発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁BH-Aは、0.1eVより大きい方が好ましい。

【0056】

また、第1の発光層37Aの正孔密度が増加すると、第1のキャリア輸送層42Aの第1の発光層37Aとの界面においても、空間正孔密度の増加により正孔と電子が再結合する確率が高まる。しかし、第1のキャリア輸送層42Aのエネルギーギャップ EG_{42A} は、第1の発光層37Aのエネルギーギャップ EG_{37A} よりも大きいので、第1のキャリア輸送層42Aでの再結合が抑制される。

【0057】

次に、第1の発光層37Aで再結合せずに、陰極39側に流れる正孔は上述した第1の発光層37Aでの正孔の蓄積と同様に、第2の発光層37Bにおいても蓄積される。すなわち、第2の発光層37Bと第1のキャリア輸送層42Bとの界面にはエネルギー障壁BH-Bが形成されている。エネルギー障壁BH-Bの高さ E_{BH-B} は、第2のキャリア

(25)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

輸送層 4 2 B のイオン化ポテンシャル I_{p42B} と第 2 の発光層 3 7 B のイオン化ポテンシャル I_{p37B} との差、すなわち $E_{BH-B} = I_{p42B} - I_{p37B}$ である。 $I_{p42B} > I_{p37B}$ に設定されているので $E_{BH-B} > 0$ である。したがって、正孔は第 2 の発光層 3 7 B に蓄積され、正孔密度が増加するため第 2 の発光層 3 7 B での発光効率を向上することができる。さらに、エネルギー障壁 $BH-B$ は、 0.1 eV より大きい方が好ましい。

【0058】

また、第 2 の発光層 3 7 B と第 2 のキャリア輸送層 4 2 B のエネルギーギャップ E_{g37B} 、 E_{g42B} も同様の関係を有するので、第 2 のキャリア輸送層 4 2 B での再結合が抑制される。

【0059】

本実施の形態によれば、上述した有機 EL 素子は、キャリア輸送層発光層からなる積層構造を 2 層形成しているため、キャリア輸送層／発光層の界面に 2 つのエネルギー障壁 $BH-B$ 、 $BH-A$ が形成され、エネルギー障壁 $BH-A$ により正孔は第 1 の発光層 3 7 A に蓄積され、電子と再結合して第 1 の発光層 3 7 A での発光効率が向上すると共に、第 1 の発光層 3 7 A で電子と再結合せずに陰極 3 9 側に流れた正孔は、エネルギー障壁 $BH-B$ により第 2 の発光層 3 7 B に蓄積され、電子と再結合するので第 2 の発光層 3 7 B の発光効率も向上し、有機 EL 素子全体の発光効率を向上することができる。なお、キャリア輸送層／発光層からなる積層構造をさらに形成して、エネルギー障壁の数を増加させることにより、さらに有機 EL 素子全体の発光効率を向上することができる。

【0060】

〔第 4 実施例〕

第 4 実施例の有機 EL 素子を以下のようにして作成した。ガラス基板 3 3 上に、真空蒸着法を用いて陽極 3 4 に ITO 電極と、正孔注入層 3 5 に 2-TNATA 層を膜厚 50 nm と、正孔輸送層 4 1 に α -NPD 層を膜厚 10 nm と、第 1 の発光層 3 7 A に第 1 のノンドープ型の緑色発光する TYG-201 層を膜厚 20 nm と、第 1 のキャリア輸送層 4 2 A に TYE-704 層を膜厚 30 nm と、第 2 の発光層 3 7 B に第 2 のノンドープ型の緑色発光する TYG-201 層を膜厚 20 nm と、第 2 のキャリア輸送層 4 2 B に TYE-704 層を膜厚 30 nm と、陰極 3 9 にフッ化リチウム膜が膜厚 0.5 nm と Al 膜が膜厚 100 nm からなる Al/LiF 積層膜を順次形成した。

【0061】

図 1 2 は、第 4 実施例に用いた層の電子親和力 E_a 、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の関係を示した図である。なお、イオン化ポテンシャル I_p 及びエネルギーギャップ E_g の測定は実施例 1 に示した方法を用いて求めた。また、 α -NPD は図 7 に示した E_a 、 E_g 、 I_p を有する。

【0062】

図 1 2 に示すように、第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B に用いた TYG-201 層のイオン化ポテンシャル I_p は 5.60 eV であり、第 1 及び第 2 のキャリア輸送層に用いた TYE-704 層のイオン化ポテンシャル I_p は 5.73 eV である。TYE-704 層と TYG-201 層のイオン化ポテンシャル I_p の差により、第 1 の発光層 3 7 A と第 1 のキャリア輸送層 4 2 A の界面と、第 2 の発光層 3 7 B と第 2 のキャリア輸送層 4 2 B の界面に、それぞれ 0.13 eV の大きさのエネルギー障壁が形成された。

【0063】

エネルギー障壁により第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B に用いた TYG-201 層に正孔が蓄積されて正孔密度が増加し、電子と再結合する正孔が増加して、第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B の発光効率を向上させることができる。さらに、第 1 及び第 2 のキャリア輸送層 4 2 A、4 2 B に用いた TYE-704 層のエネルギーギャップ E_{g2} 、 7.6 eV は、第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B に用いた TYG-201 層のエネルギーギャップ E_{g2} 、 4.0 eV よりも大きいため、第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B での正孔と電子の再結合する確率が増加し、第 1 及び第 2 の発光層 3 7 A、3 7 B に用いた

(26)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

TYG-201層の発光効率を向上させることができる。

【0064】

(第3の実施の形態)

図13は、本発明の第3の実施の形態の有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ（有機ELディスプレイ）の概要構成を示した斜視図である。

【0065】

図13に示すように、有機ELディスプレイ60は、ガラス基板33上に陰極39であるAl/LiF電極と、陽極34であるITO電極とが直交するように形成され、その間に第1又は第2の実施の形態の有機EL素子を構成する積層体51が形成された構成となっている。有機ELディスプレイ60の発光は、発光させたい発光層の領域のITO電極とAl/LiF電極をそれぞれ指定して電圧を印加して行なう。有機ELディスプレイ60を上記構成としたことで、発光効率を向上させることができる。

【0066】

以上、本発明の好ましい実施の形態について詳述したが、本発明はかかる特定の実施の形態に限定されるものではなく、特許請求の範囲内に記載された本発明の記載範囲内において、種々の変形・変更が可能である。

【0067】

例えば、第1の実施の形態と第2の実施の形態を組み合わせることもできる。

【産業上の利用可能性】

【0068】

本発明によれば、発光層の陽極側に、発光層の電子親和力 E_{aEML} より小さな電子親和力 E_{aOL1} を有するキャリア輸送層を形成することにより、電子が発光層からキャリア輸送層へ向かう界面にエネルギー障壁が形成され、発光層に電子が蓄積され、空間電子密度が増加するので、正孔と再結合する電子が増加して、発光層での発光効率を向上させることが可能となった。

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、
前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、
前記発光層の電子親和力 E_{aEML} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{aOL1} との関係が、 $E_{aEML} > E_{aOL1}$ であり、かつ、
前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{PEML} と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{POL1} との関係が、 $I_{PEML} > I_{POL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項2】

前記発光層と、
前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】

前記キャリア輸送層の材料には、 α NPDを用いることを特徴とする請求項1に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項4】

前記発光層のエネルギーギャップ E_{GEML} と前記キャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{GOL1} との関係が、 $E_{GEML} < E_{GOL1}$ であることを特徴とする請求項1に記

(27)

JP W02004/060027 A1 2004. 7. 15

載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 5】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{PEML} と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{POL2} との関係が、 $I_{PEML} < I_{POL2}$ であり、かつ、

前記発光層の電子親和力 E_{AEM1} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{AOL2} との関係が、 $E_{AEM1} < E_{AOL2}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 6】

前記発光層と、

前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 7】

前記キャリア輸送層の材料は、 Alq_3 を用いることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 8】

前記発光層のエネルギーギャップ E_{GEM1} と前記キャリア輸送層 E_{GOL2} との関係が、 $E_{GEM1} < E_{GOL2}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 9】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成された第 1 のキャリア輸送層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成された第 2 のキャリア輸送層とを備えた有機エレクトロルミネッセンス素子であって、

前記発光層の電子親和力 E_{AEM1} と前記第 1 のキャリア輸送層の電子親和力 E_{AOL1} との関係が、 $E_{AEM1} > E_{AOL1}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{PEML} と前記第 2 のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{POL2} との関係が、 $I_{PEML} < I_{POL2}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 10】

前記発光層と、

前記発光層と接するように形成された前記キャリア輸送層との組が複数形成されていることを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 11】

前記発光層のエネルギーギャップ E_{GEM1} と、前記第 1 のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{GOL1} と、前記第 2 のキャリア輸送層のエネルギーギャップ E_{GOL2} との関係が、 $E_{GEM1} < E_{GOL1}$ 、 $E_{GEM1} < E_{GOL2}$ であることを特徴とする請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項 12】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

前記発光層の陽極側に接するように形成されたキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであって、

前記発光層の電子親和力 E_{AEM1} と前記キャリア輸送層の電子親和力 E_{AOL1} との関係が、 $E_{AEM1} > E_{AOL1}$ であり、かつ、

前記発光層のイオン化ポテンシャル I_{PEML} と前記キャリア輸送層のイオン化ポテンシャル I_{POL1} との関係が、 $I_{PEML} > I_{POL1}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

【請求項 13】

互いに対向する陽極と陰極との間に形成された複数の発光層と、

(28)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

前記発光層の陽極側に接するように形成された第1のキャリア輸送層と、

前記発光層の陰極側に接するように形成された第2のキャリア輸送層とを有する有機エレクトロルミネッセンス素子を備えた有機エレクトロルミネッセンスディスプレイであつて、

前記発光層の電子親和力 $E_{a_{EML}}$ と前記第1のキャリア輸送層の電子親和力 $E_{a_{OL1}}$ との関係が、 $E_{a_{EML}} > E_{a_{OL1}}$ であり、かつ、前記発光層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{FML}}$ と前記第2のキャリア輸送層のイオン化ポテンシャル $I_{p_{OL2}}$ との関係が、 $I_{p_{FML}} < I_{p_{OL2}}$ であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

(29)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13546

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl. H05B33/22, H05B33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int. Cl. H05B33/00-33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-36877 A (Toshiba Corp.), 10 February, 1994 (10.02.94), Page 4, column 5, line 41 to column 6, line 39; page 6, column 10, line 14 to page 7, column 11, line 12; Figs. 7, 8, 12, 13 & JP 5-326146 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13
Y	JP 5-326146 A (Toshiba Corp.), 10 December, 1993 (10.12.93), Claim 5, page 10, column 18, line 27 to page 13, column 23, line 12; page 26, column 50, line 49 to page 28, column 54, line 14; Figs. 30 to 32 & JP 6-36877 A & EP 553950 A & US 5343050 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance
"B" earlier document but published on or after the international filing
date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is
cited to establish the publication date of another citation or other
special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other
means
"P" document published prior to the international filing date but later
than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or
priority date and not in conflict with the application but cited to
understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered novel or cannot be considered to involve an inventive
step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
considered to involve an inventive step when the document is
combined with one or more other such documents, such
combinations being obvious to a person skilled in the art
document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2003 (04.02.03)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

(30)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13546

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-30868 A (Sharp Corp.), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-13

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1998)

(31)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/13546
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H05B 33/22, H05B 33/14		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁷ H05B 33/00-33/28		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1871-2003年 日本国実用新案登録公報 1996-2003年 日本国登録実用新案公報 1994-2003年		
国際調査で使った電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 6-36877 A (株式会社東芝) 1994.02.10, 第4頁5欄41行-第4頁6欄39行, 第6頁10欄14行-第7頁11欄12行, 第7, 8図, 第12, 13図 & JP 5-326146 A & EP 558950 A & US 5343050 A	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に拠る発明を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	04.02.03	国際調査報告の発送日 18.02.03
国際調査機関の名称及び〒先	日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番8号	特許庁審査官 (権限のある職員) 今関 雅子 電話番号 03-3581-1101 内線 3371

様式 PCT/ISA/210 (第2ページ) (1998年7月)

(32)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP02/15548
C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 5-328146 A (株式会社東芝) 1993. 12. 10, 請求項5, 第10頁18欄27行-第13頁23欄12行, 第26頁50欄49行-第28頁54欄14行, 第30図-第32図 &JP 6-36877 A &EP 553950 A &US 5343050 A	1-13
Y	JP 2000-30868 A (シャープ株式会社) 2000. 01. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-19

(33)

JP W02004/060027 A1 2004.7.15

フロントページの続き

(72)発明者 板井 雄一郎

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 中山 昌哉

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

(72)発明者 児玉 淳

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 富士通株式会社内

Fターム(参考) 3K007 AB02 AB03 AB04 DA06 DB03

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。